



FACULTAT DE CIÈNCIES
DEPARTAMENT DE QUÍMICA

**SÍNTESIS, CARACTERIZACIÓN Y ENSAYOS
CINÉTICOS DEL NANOCOMPOSITE
RuO₂/TiO₂/MWCNT/Pt EN LA PRODUCCIÓN
FOTOCATALÍTICA DE COMBUSTIBLES SOLARES
BAJO ILUMINACIÓN UV Y VIS**

Director: José Peral Pérez

Ashley Black Serra
Máster Universitario en Ciencia y Tecnología Químicas
Iniciación a la investigación y trabajo final del máster
Septiembre 2011

Memoria presentada para superar el modulo de iniciación a la investigación y trabajo final del máster correspondiente al Máster Universitario en Ciencia y Tecnología Químicas

Ashley Black Serra

Director: Dr. José Peral Pérez

Bellaterra, 1 de Septiembre de 2010

Agradecimientos

Quisiera expresar mi más sincero agradecimiento al Dr. José Peral por toda la ayuda, los consejos y conocimientos que me ha dado, así como por brindarme la oportunidad de llevar a cabo este trabajo. Así mismo, quisiera agradecer al catedrático Xavier Domench, al Dr. José Antonio Allyón por sus enriquecedoras conversaciones y consejos. También recordaré con profunda gratitud el apoyo que me han ofrecido la Dr. Josefina Pons, el Dr. Jordi García Antón, y el Dr. Gonzalo Giraldo.

Estoy especialmente agradecido de haber podido conocer y compartir todo este tiempo en el laboratorio con Katherine villa, Felipe Montoya y el Dr. Ulises García, ya que sin lugar a duda han ejercido una contribución fundamental en mi aprendizaje de este campo de la ciencia. También quisiera agradecer a mis compañeros, Pau Bosch, Anna Serra y Marc Estruga que seguirán siendo personas de referencia para mí.

Debo agradecer a Pablo (servicio de microscopia), Javier (servicio de difracción de rayos X), y Raquel Ramírez (Laboratorio de reactividad de gases, MatGas) por el excelente trabajo que han realizado, sin el cual, la calidad de este trabajo y la de esta Universidad no sería la misma.

Finalmente quisiera agradecer a mi familia, especialmente a mi madre y a mi sobrina, también a mis colegas, Enric, Valentina, Lucas y Eduardo, y especialmente a mi querida Clara, por todo el apoyo y los ánimos que siempre han sabido dar.

Índice

Abstract	1
Capítulo I: Introducción	
1.1 Conversion fotocatalítica de CO ₂	2
1.2 Producción fotocatalítica de H ₂	2
1.3 Fundamentos de la Fotocatálisis Heterogénea.....	3
1.3.1 Materiales semiconductores.....	4
1.3.2 Dióxido de titanio.....	5
1.3.3 Dióxido de rutenio.....	6
1.4 Nanotubos de carbono en fotocatálisis heterogénea.....	7
Capítulo II: Procedimiento experimental	
2.1 Síntesis del nanocomposite RuO ₂ /TiO ₂ /MWCNT/Pt.....	8
2.1.1 Funcionalización de los nanotubos de carbono.....	8
2.1.2 Platinizado de los nanotubos de carbono.....	8
2.1.3 Síntesis sol-gel del nanocomposite TiO ₂ /MWCNT/Pt.....	9
2.1.4 Deposición de RuO ₂ sobre el nanocomposite TiO ₂ /MWCNT/Pt.....	9
2.2 Caracterización del material.....	10
2.3 Ensayos fotocatalíticos	11
2.3.1 Producción de hidrógeno.....	11
2.3.2 Reducción de dióxido de carbono.....	12
Capítulo III: Resultados y discusión	
3.1 Síntesis y caracterización del los nanocomposites.....	13
3.2 Producción fotocatalítica de hidrogeno.....	22
3.2.1 Actividad fotocatalítica de los nanocomposites TiO ₂ /MWCNT/Pt.....	22
3.2.2 Actividad fotocatalítica de los nanocomposites RuO ₂ /TiO ₂ /MWCNT/Pt.....	24
3.2.3 Rendimiento cuántico y eficiencia energética de los nanocomposites.....	26
3.2.4 Propuesta mecanística.....	27
3.3 Reducción fotocatalítica de CO ₂	28
4. Conclusiones	28
5. Bibliografía	29

Abstract

Se prepararon partículas de nanocomposites basados en TiO_2 y nanotubos de carbono multicapa platinizados para la obtención de combustibles solares. Se evaluó la actividad fotocatalítica del material en la producción de hidrógeno, en procesos de degradación de ácido fórmico, y en la obtención de hidrocarburos a partir de la reducción de CO_2 en agua. Los nanocomposites fueron sintetizados por medio de la técnica sol-gel. Se estudió el efecto de la proporción y el diámetro de los nanotubos de carbono en la actividad del material bajo iluminación ultravioleta y visible. Se estudió el efecto de la adición de RuO_2 (0,5% wt.) en la actividad bajo iluminación visible. Los materiales fueron caracterizados por ATR, XRD, BET, HRTEM y SEM. Se obtuvieron sólidos macroporosos, con contenido de fase anatasa superior al 99% y tamaño cristalino comprendido entre 15 y 21 nm. Los resultados cinéticos mostraron una producción óptima de hidrógeno para el composite TiO_2 /(5wt.%)MWCNT/Pt(60-80 nm), con eficiencia cuántica y eficiencia energética de 1,27% y 0,27%, respectivamente. En el caso de radiación visible, la producción de hidrógeno fue nula para los composites TiO_2 /MWCNT/Pt, mientras que para el sistema RuO_2 / TiO_2 /MWCNT/Pt se observó que la adicción de MWCNT inhibía la actividad fotocatalítica del composite RuO_2 / TiO_2 en la región del visible. Por otra parte, en los ensayos de reducción de CO_2 no se detectó ningún producto de reacción.

Capítulo I: Introducción

La construcción de un sistema que convierta con eficiencia la energía solar en energía química es uno de los retos más atractivos que se dan en el sector de la energía solar. En este sentido, la fotocatalisis heterogénea ofrece una de las aproximaciones más prometedoras, ya que ésta permite producir combustibles solares, como son el hidrógeno, metanol, metano, etc., a partir de la reducción de los protones del agua, o del CO₂, a temperatura ambiente, y utilizando los fotones del sol como única fuente de energía.

1.1 Conversión fotocatalítica de CO₂

La conversión fotocatalítica de CO₂ y vapor de agua a hidrocarburos utilizando energía solar permitiría reducir el CO₂ atmosférico a la vez que proporcionaría una energía renovable de alta densidad, fácilmente transportable, y compatible con las infraestructuras actuales. El aspecto decisivo que dictamina el potencial de aplicación de esta tecnología es la eficiencia de la conversión. Este proceso será económicamente rentable cuando se alcancen velocidades específicas de varias decenas de milimoles de CO₂ convertido g_{CAT}⁻¹ h⁻¹. Hasta ahora los mejores resultados publicados han sido de pocas decenas de micromoles de CO₂ convertido g_{CAT}⁻¹ h⁻¹ [1,2].

En 1979, Inoue et al. [3], demostraban que la reducción fotocatalítica del dióxido de carbono era posible. En la misma estudiaron el uso de polvos semiconductores como TiO₂, ZnO, CdS, GaP, SiC y WO₃ suspendidos en una disolución acuosa saturada en CO₂ e iluminada con una lámpara de Xe. Se observó la formación de pequeñas cantidades de ácido fórmico, formaldehído, metanol y metano. Desde entonces, varios autores [4-8] han demostrado que se puede incrementar la actividad fotocatalítica y la producción selectiva de metano o metanol modificando la superficie de los materiales semiconductores a través de la deposición de varios metales de transición como Ru, Rh, Pd, Pt o Cu, alcanzándose eficiencias particularmente elevadas en el caso de las deposiciones con Cu. Recientemente, Perethoner et al. [9], publicaron un estudio en el que se empleaban nanotubos de carbono platinizados como ánodos de una celda fotoelectroquímica para la electrólisis de vapor de agua y CO₂ en fase gas, y en el que se produjeron compuestos C1-C9, siendo el isopropanol el producto principal. Otros autores obtuvieron resultados similares empleando nanotubos de óxido de titanio [10].

1.2 Producción fotocatalítica de H₂

El proceso de generación de hidrógeno por fotocatalisis heterogénea fue descrito por primera vez en 1972 por Fujishima et al. [10]. Durante los años siguientes se publicaron numerosos estudios

dirigidos a aumentar la generación de hidrógeno mediante modificaciones semejantes a las anteriormente mencionadas en el caso de la reducción de CO_2 . Recientemente, ha cobrado interés una configuración de reacción basada en la utilización de un contaminante orgánico acuoso que capte los huecos fotogenerados (agente sacrificial) para minimizar la recombinación electrón-hueco y, por tanto, favorecer la reducción de los protones acuosos por parte de los electrones fotogenerados. De esta manera se consigue, de forma simultánea, producir hidrógeno y eliminar contaminantes acuosos

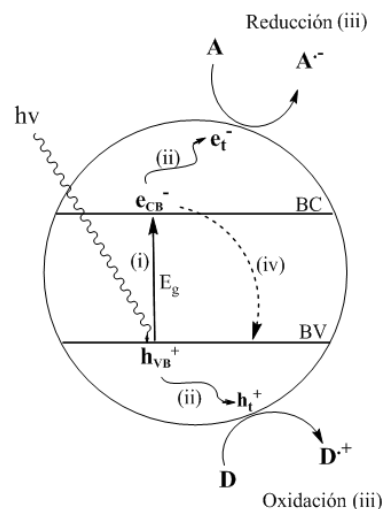
Actualmente, la degradación de contaminantes mediante fotocátalisis heterogénea es un proceso que se emplea ya a gran escala [12], siendo, exclusivamente, el dióxido de titanio el fotocatalizador utilizado. Es interesante indicar que, a pesar de esta aplicación profusa, aún permanecen sin resolver algunos aspectos fundamentales sobre los mecanismos y las cinéticas de estos procesos basados en el TiO_2 [13-15]. Una de las estrategias que mejores resultados aporta al incremento de la producción de hidrógeno es la modificación de la superficie del catalizador mediante depósitos de metales de transición como Pt, Au, Ag o Pd [16,17]. Estos metales nobles, debido a sus propiedades conductoras, permiten disminuir el sobrepotencial que se genera entre la superficie del fotocatalizador y la disolución, facilitando la transferencia de los electrones fotogenerados y, por tanto, la separación de carga. Por otra parte, se trata de metales con una alta estabilidad química que, difícilmente, pueden ser oxidados o reducidos. También se suelen incluir depósitos superficiales de óxidos metálicos conductores como puedan ser el InO_2 o el RuO_2 , que juegan un papel semejante al de los metales arriba mencionados, pero para la captación de los huecos libres fotogenerados [18].

1.3 Fundamentos de la Fotocatálisis Heterogénea

El proceso de fotocátalisis se basa en la transferencia de carga a través de la interface formada entre un sólido iluminado (generalmente un semiconductor) y una fase líquida. El gradiente de cargas establecido entre el sólido y el electrolito actúa como fuerza impulsora de la transferencia de carga. La generación de cargas dentro del semiconductor (Fig.1), es debida a la absorción de un fotón de energía igual o superior a la de la banda de energía prohibida (bandgap), promoviendo electrones de la banda de valencia (BV) a la banda de conducción (BC). Por cada electrón promovido a la BC se genera un hueco en la BV. Los portadores de carga e^- y h^+ fotogenerados, impulsados por el gradiente eléctrico, migran hacia la interface donde el electrón excitado reduciría a una sustancia aceptora, y el hueco oxidaría a una sustancia donadora. En caso de ausencia de campo eléctrico,

recombinan rápidamente (en pocos nanosegundos), disipando la energía en forma de calor, o con la emisión de un fotón.

Fig. 1 Principales procesos de fotocatalisis en un semiconductor. (i) Absorción de un fotón y generación de los portadores de carga. (ii) Separación de cargas y migración a los sitios de reacción. (iii) Reacciones químicas sobre la superficie. (iv) Recombinación de las cargas



La eficiencia de un proceso fotocatalítico puede ser medida a través del rendimiento cuántico, el cual se define como el número de eventos reactivos por fotón absorbido

por el sistema, o como el número de moles de producto consumido, o formado, por mol de fotones absorbidos. Este parámetro es de difícil cuantificación experimental ya que, debido a la dispersión producida por la propia suspensión, no se puede conocer con exactitud la cantidad de fotones absorbidos y, por tanto, se asume que toda la luz entrante es absorbida, definiéndose así el rendimiento cuántico aparente o eficiencia cuántica.

En resumen, encontramos tres estrategias para mejorar la eficiencia del proceso fotocatalítico [19,20].

- I) Controlar y ajustar la magnitud del gap, modificando el semiconductor o utilizando sensibilizadores.
- II) Minimizar la recombinación de los portadores de carga, aumentando la separación de cargas: depositando metales u óxidos de metales, acoplando otros semiconductores en la superficie del material, o separando las reacciones anódicas y catódicas.
- III) Incrementar la cantidad y calidad de los sitios activos en la superficie del catalizador, favoreciendo la adsorción de los reactivos en la misma.

1.3.1 Materiales semiconductores

Existen diversos materiales con propiedades idóneas para actuar como fotocatalizadores, principalmente óxidos y calcogenuros de metales de transición como: TiO_2 , CdS , ZnS , ZnO , WO_3 , SnO_2 , GaP , GaAs . (Fig.2).

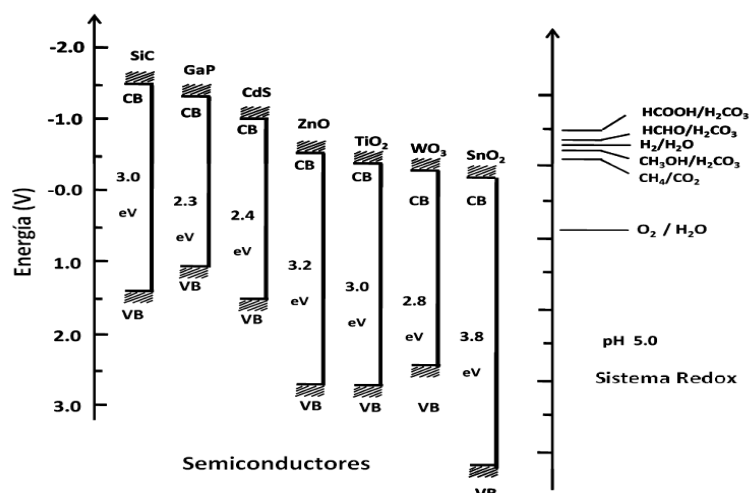


Fig. 2 Potenciales de las bandas de conducción y de valencia de los fotocatalizadores en referencia a los niveles de energía de los pares redox en agua.

Uno de los aspectos más importantes de estos semiconductores es el valor del gap, de forma que puedan ser excitados absorbiendo parte de la radiación solar que incide sobre la superficie terrestre ($\lambda > 310$ nm). Otro aspecto fundamental que se debe dar para que tenga lugar la transferencia electrónica en la interfase es que debe de haber una diferencia de energías favorable entre la posición energética de las bandas de conducción y valencia del semiconductor, y las del par redox de las especies adsorbidas. Esto se da cuando la posición del potencial del par aceptor está por debajo del nivel de la banda de conducción, o por encima de la banda de valencia en el caso del donador.

El material fotocatalítico ideal debería ser, igualmente, no tóxico, biológicamente y químicamente inerte, estable durante largo periodo de tiempo, asequible, abundante y fácil de manipular.

1.3.2 Dióxido de titanio

El dióxido de titanio es un sólido inorgánico de color blanco, insoluble en medio acuoso, y no tóxico. Puede presentar fotoactividad, es químicamente inerte, y se fabrica en grandes cantidades. Es un excelente pigmento blanco que se aplica en las industrias del plástico, papel, pintura y alimentación. También recibe importantes aplicaciones en el campo de la tecnología, como por ejemplo en sensores de gases, filtros de radiaciones y membranas cerámicas. El dióxido de titanio es, sin lugar a dudas, el material más comúnmente empleado en fotocatálisis heterogénea, ya sea en la purificación de aguas y gases, o en la obtención de energía eléctrica [21] o química.

El dióxido de titanio tiene tres estructuras polimórficas, que son brookita (ortorrómbica, $P_{21}/2_1$), anatasa (tetragonal, $I_{41}/2_1$) y rutilo (tetragonal, $P_{42}/2_1$). La única fase estable es la de rutilo, mientras

que anatasa y brookita son dos fases metaestables para cualquier temperatura. Se ha demostrado que algunas de las propiedades de este material son muy sensibles al tipo de fase cristalina. Por ejemplo, para la oxidación de compuestos orgánicos en agua, se ha obtenido el mejor rendimiento con un catalizador comercial mezcla 70/30% de anatasa/rutilo y denominado *Degussa P25*.

Las propiedades catalíticas del material están relacionadas con los estados energéticos de los átomos que se encuentran en la superficie. Estos átomos tienen números de coordinación disminuidos respecto a los del interior del cristal y, en consecuencia, presentan una mayor reactividad. Por tanto, dicha reactividad aumenta en las aristas, vértices y otros tipos de defectos superficiales. No obstante, estos mismos estados localizados pueden actuar como centros de recombinación de los portadores de carga, desfavoreciendo las propiedades catalíticas del material. Por otro lado, cuando el dióxido de titanio se pone en contacto con agua tiene lugar la hidroxilación de la superficie, a través de la quimisorción disociativa de las moléculas de ésta. Esto afecta a las propiedades superficiales del material cuando se encuentra en solución, y juega un papel importante en los mecanismos de degradación de contaminantes [20].

1.3.3 Dióxido de rutenio

El óxido de rutenio es un sólido inorgánico de color azul oscuro, insoluble en medio acuoso, y no tóxico. Presenta una combinación única de características, tales como conductividad metálica, gran estabilidad química y térmica, y actividad catalítica. Debido a estas propiedades, el RuO_2 tiene multitud de aplicaciones, especialmente en el campo de la electrónica, en el desarrollo de circuitos integrados, como componente en los resistores. También se emplea en los superconductores de alta temperatura y en los supercapacitores electroquímicos [22]. En el campo de la catálisis se emplea RuO_2 en la producción de cloro, y en la evolución de oxígeno e hidrógeno en la electrolisis de agua.

En 1981, Duonghong et al. [23], desarrollaron un nanocomposite basado en TiO_2 , y cargado con Pt y RuO_2 , con el cual consiguieron aumentar la eficiencia de la disociación fotocatalítica del agua bajo iluminación visible. Estos autores sugirieron que el RuO_2 facilitaba la oxidación del agua favoreciendo la transferencia de los huecos de la VB a la disolución. De forma análoga, los electrones libres migrarían de la CB a las partículas de platino donde se produciría la evolución del hidrógeno. Este sistema actúa como una microcelda fotoelectroquímica en cortocircuito, donde el Pt actúa como cátodo y el RuO_2 como ánodo.

En 2011, Ismail et al. [24], publicaron un estudio de la eficiencia fotocatalítica del nanocomposite $\text{RuO}_2/\text{TiO}_2$ bajo iluminación UV y visible. En este estudio determinaron que bajo irradiación visible

la adición de RuO_2 posibilita que se dé la reacción fotocatalítica, teniendo una eficiencia máxima para cargas del 0,5 wt.%, valor que coincide con otros estudios [25]. En cambio, en el caso de la irradiación UV, la adición de RuO_2 , inhibe la actividad fotocatalítica del composite, presentando mejor eficiencia el TiO_2 puro.

1.4 Nanotubos de carbono en fotocatálisis heterogénea

Desde que Lijima et al. [26] publicasen un trabajo pionero sobre nanotubos de carbono (CNT), estos han recibido una gran atención en numerosas áreas de la ciencia y la tecnología, debido, sobre todo, a sus propiedades estructurales, químicas, térmicas y eléctricas.

El uso de nanotubos de carbono en fotocatálisis heterogénea despierta un interés especial, ya que se ha dicho que pudieran aumentar la eficiencia de los fotocatalizadores por medio de las tres estrategias anteriormente citadas (anexos). Primero, la extensa área superficial de este material (200-400 m^2/g) aumenta el área superficial de un material compuesto CNT/semiconductor, aumentando así el número de sitios activos. Segundo, los MWCNT presentan alta conductividad eléctrica, y gran capacidad de almacenar carga. Esta propiedad sugiere que los electrones fotogenerados en el catalizador pueden ser transferidos al CNT, que tiene un nivel de Fermi más bajo, favoreciendo así la separación de cargas. En este sentido, se espera que los MWCNT presenten mayor capacidad de captación de electrones que los depósitos de metales nobles, ya que tienen una función de trabajo de 5 eV, menor que el de la mayoría de los metales nobles. Tercero, los MWCNT podrían modificar el *bandgap* o actuar como fotosensibilizadores, por lo que se ha sugerido que pudieran absorber fotones del visible y transferir electrones al óxido semiconductor [19].

Existen tres maneras de obtener nanotubos de carbono: descarga de un arco de carbono, ablación láser, y deposición química de vapor (CVD). De esta forma se obtienen CNT sin refinar, que contienen numerosas impurezas de naturaleza carbonácea y metálica. Encontramos dos métodos de purificación de CNT en la bibliografía. El primero consiste en una oxidación química de los CNT en reflujo, de 30 min a 10 h, de HNO_3 (65%) a 140°C [27-29,9]. El segundo es una oxidación química usando ácido meta-cloroperbenzoico MCPBA en un disolvente orgánico, típicamente benceno [30]. De estos tratamientos se obtienen MWCNT libres de impurezas y funcionalizados. Dichas funcionalizaciones son grupos carboxilo ($-\text{COOH}$), carbonilo ($-\text{CO}$) y hidroxilo ($-\text{OH}$) en una relación típica (9:4:2) [30,31]. La funcionalización de los MWCNT mejora la unión entre éste y el óxido semiconductor a través de la formación de enlaces químicos (Ti-O-C).

Capítulo II: Procedimiento Experimental

2.1 Síntesis del nanocomposite RuO₂/TiO₂/MWCNT/Pt

Los materiales utilizados en este trabajo fueron de grado analítico y siempre de marcas comerciales de calidad contrastada. Para preparar las disoluciones siempre se utilizó agua desionizada mili-Q (18,5 µS/cm).

Ver el esquema general del procedimiento experimental en los anexos.

2.1.1 Funcionalización de los nanotubos de carbono

Los nanotubos de carbono son sometidos a un tratamiento ácido que introduce grupos funcionales anicónicos en la superficie y extremos de los mismos. De esta forma incrementa su solubilidad en agua y permite la formación de enlaces químicos con las partículas de dióxido de titanio. Este mismo tratamiento elimina los restos de carbono amorfo y metales que pudieran quedar de su proceso de síntesis.

Los nanotubos de carbono de 10-20 nm de diámetro y longitud de 5-15 µm, así como los de 60-80 nm de diámetro y 5-15 µm de longitud fueron obtenidos de Tokyo Chemical Industry CO.,LTD.

El procedimiento de funcionalización se realizó de la forma siguiente: se disolvieron 500 mg de MWCNT en 100 ml de ácido nítrico al 69% (Panreac). Se ultrasonizó la disolución durante 10 min para alcanzar una buena solvatación e incrementar el contacto de los mismos con el oxidante. Se dejó la mezcla a refuljo durante 10 horas. Luego, una vez enfriado, se centrifugó, se decantó el líquido, y se sustituyó por agua. Este proceso se repitió hasta alcanzar un pH neutro. Finalmente, el producto fue secado a 70 °C durante 12h.

2.1.2 Platinizado de los nanotubos de carbono

Se ensayaron tres métodos de deposición de platino sobre los nanotubos de carbono funcionalizados. En todos los casos la carga de platino fue del 10 wt.% del peso de los MWCNT_{ox}. El precursor utilizado fue H₂PtCl₆·6H₂O (Alfa Aesar, PREMION).

En el método A: se añadieron 250 mg de MWCNT_{ox} a 90 ml de una solución de glicerol/H₂O (3:1), y se ultrasonizó durante 10 min para una correcta dispersión de los nanotubos. Por otra parte, se disolvió la cantidad requerida de H₂PtCl₆·6H₂O en 10 ml de la misma disolución. A continuación se

juntaron ambas disoluciones y se dejaron a reflujo bajo agitación mecánica durante 12h a una temperatura aproximada de 120 – 130 °C [32].

En el método B: se dispusieron los MWCNT_{ox} en agua, se ultrasonicaron durante 10 min, y se adicionó la cantidad requerida de precursor de platino. A continuación, se mantuvo la suspensión 30 min con agitación mecánica, tiempo tras el cual, se procedió a la adición de NaBH_4 sólido. El empleo de este fuerte reductor favorece una nucleación rápida y reduce el crecimiento de las partículas [33].

En el Método C: se añadieron los MWCNT_{ox} a una mezcla $\text{H}_2\text{O}/\text{EtOH}$ (70:30) hasta tener una suspensión de 2,5 mg/ml. A continuación, se ultrasónico la suspensión durante 10 min. Seguidamente, se añadió un 0,3 wt% de citrato de amonio, y se mantuvo bajo agitación mecánica durante 30 min. Por otra parte, se disolvió la cantidad requerida de precursor de platino en 10 ml de mezcla $\text{H}_2\text{O}/\text{EtOH}$ (70:30). Finalmente, se unieron ambas mezclas y se dejaron a reflujo manteniendo la agitación durante 12h a una temperatura aproximada de 120 – 130 °C.

2.1.3 Síntesis sol-gel del nanocomposite $\text{TiO}_2/\text{MWCNT}/\text{Pt}$

Los nanocomposites $\text{TiO}_2/\text{MWCNT}/\text{Pt}$ fueron sintetizados siguiendo un método sol-gel convencional. Se prepararon mezclas de $\text{TiO}_2/\text{MWCNT}/\text{Pt}$ al 5%, 10%, 30% y 60% con los MWCNT/Pt de 10-20 nm y de 60-80 nm de diámetro, ambos platinizados por el método C.

El procedimiento de síntesis fue el siguiente: se añadieron las cantidades consideradas de MWCNT/Pt en agua hasta alcanzar una concentración de 1mg/ml y se ultrasonicó la disolución unos 15 min. A continuación, se añadieron 150 μl de HCl a la disolución y se agitó fuertemente durante 10 min. Por otro lado, se preparó una disolución de 1,8 ml de isopropóxido de titanio (Sigma-Aldrich) en 20 ml de EtOH y se agitó fuertemente durante 10 min. A continuación, se añadió gota a gota la disolución del precursor de titanio sobre la disolución de MWCNT/Pt , manteniendo una agitación vigorosa. Se mantuvo la mezcla a temperatura ambiente, y bajo fuerte agitación durante 4h, para que se completase la reacción de hidrólisis. Seguidamente, se dejó secar la mezcla en la estufa a 70°C durante una noche. El sólido así obtenido fue molido en un mortero de ágata hasta obtener un polvo fino. Finalmente, se calcinó el polvo en la mufla con un gradiente de 10 °C/min que fue de 25°C a 500°C, y se mantuvo a 500°C durante 30 min, obteniéndose un polvo cristalino de TiO_2 cargado en MWCNT/Pt .

2.1.4 Deposición de RuO₂ sobre el nanocomposite TiO₂/MWCNT/Pt

Se depositó sobre los materiales anteriormente sintetizados un 0,5 wt.% de RuO₂.

El procedimiento seguido para cada muestra fue el siguiente: se añadieron 100 mg de Pt-MWCNT/TiO₂ en 100 ml de agua y se ultrasonicó la suspensión unos 10 min. A continuación, se añadieron 2 ml de una disolución de RuCl₃·xH₂O, (1.8·10⁻²M) en EtOH. Se mantuvo la mezcla a temperatura ambiente y fuerte agitación durante 2 horas. A continuación, se secó la mezcla en la estufa a 70°C durante una noche. El sólido así obtenido, fue molido hasta obtener un polvo fino. Finalmente, se calcinó el polvo en la mufla con un gradiente de 10 °C/min de 25°C a 200°C, el cual se mantuvo a 200°C durante 30 min, obteniéndose un polvo cristalino.

2.2 Caracterización del material

Se llevó a cabo la caracterización de los materiales por medio de las siguientes técnicas analíticas:

La Funcionalización de los CNT se siguió por espectroscopía infrarroja de reflexión atenuada (ATR) con el espectrofotómetro IR BRUKER TENSOR 27.

El grado de cristalinidad y las fases cristalinas de los nanocomposites fueron determinadas por difracción de rayos X de polvo (XRD). Los patrones de difracción fueron registrados con el difractómetro (X'Pert Philips) utilizando una radiación de CuK α de (α =1,5419) y un ángulo de incidencia de 20° a 70° a una velocidad de barrido de 1s. El voltaje y la corriente seleccionados fueron de 50 kV y 40 mA, respectivamente. El tamaño de los cristales de TiO₂ fue estimado a partir de la anchura de pico a media altura del plano de reflexión [101], empleando la ecuación de Scherrer, y considerando un factor de forma típico de 0,9.

Las propiedades texturales de los catalizadores fueron determinadas por adsorción de N₂ a 77 K, con el adsorptiometro Micrometrics ASAR 2010. Previamente al análisis, las muestras fueron secadas bajo vacío a 120°C durante 10 h. El área superficial de las muestras fue calculada por el método Brunauer-Emmett-teller (BET), utilizando los datos de adsorción en el rango de presiones relativas de (0,04 a 0,15). El tamaño de poro medio fue determinado por el método Barrett-Joyner-Halenda (BJH).

Se caracterizaron los catalizadores por microscopía de transmisión de electrones de alta resolución (HRTEM) con el instrumento JEOL JEM-2011, equipado con un detector de microanálisis de rayos X (EDX) INCA X-sight de Oxford Instruments. El voltaje aplicado fue de 200kV. La caracterización por microscopía electrónica de barrido (SEM), se realizó con el instrumento ZEISS

MERLIN, equipado con un detector de microanálisis de rayos X, X-max (20mm²) de Oxford Instruments. El voltaje de trabajo fue de 1,5 kV. Las muestras fueron preparadas suspendiendo los sólidos en etanol, ultrasonizando la mezcla 5 min, y depositando una gota de 5 µl sobre una rejilla recubierta de una película de carbón perforado de 300 Mesh (SPI), y secadas al aire.

2.3 Ensayos fotocatalíticos

Los ensayos fotocatalíticos fueron llevados a cabo en un reactor de vidrio pyrex de 100 ml con una doble camisa de refrigeración, utilizando un volumen de fase líquida de 50 ml (anexos). Se mantuvo una cantidad de TiO₂ constante de 0,7 g L⁻¹ en todos los ensayos. La cantidad total de catalizador variaba para cada ensayo, en función del porcentaje de MWCNT que contuviera cada muestra. En los ensayos con radiación UV se emplearon cuatro lámparas halógenas de mercurio a baja presión, de 25 W, y con un rango de emisión de 350 nm a 410 nm, teniendo un pico de emisión máxima a 380 nm. En los ensayos con radiación visible se emplearon cuatro lámparas de bajo consumo de 15 W, y con un rango de emisión de 400 a 700 nm, teniendo un pico de emisión máxima a 530 nm (anexos). Para los ensayos con radiación visible se empleó una disolución de nitrito de sodio (1M) como filtro de UV (anexos). Esta disolución se añadió al baño de termostatación. Los ensayos se realizaron a temperatura ambiente, mediante un baño termostático (Selecta, Tectron Bio). El flujo luminoso que penetra en el reactor fue determinado por actinometría. Para las lámparas UV se realizó una actinometría oxalato-uranilo, y para la región del Visible se empleó la sal de Reinecke [34].

Los gases que se formaban durante la reacción fueron analizados por cromatografía de gases, con un cromatógrafo Shimadzu (GC-2014), con una columna de relleno Carboxen 1000, 60/80 (4,5m x 1/8" x 2,1 D.I.), y detector de conductividad térmica (TCD). Para detectar H₂ se empleó nitrógeno como gas portador, con un método isocrático a 50°C y una intensidad de corriente en el filamento detector de 60 mA. Y para detectar CO₂, CO, CH₄, CH₂CH₂, etc., se empleó helio como gas portador, con un método isocrático a 50°C y una intensidad de 150 mA.

2.3.1 Producción de hidrógeno

Se ensayaron los fotocatalizadores TiO₂/MWCNT/Pt con MWCNT de 20 nm y 60 nm de diámetro. Los nanotubos se utilizaron en proporciones que iban del 5 al 60%. Dichos ensayos fueron llevados a cabo para radiación UV y Visible. También se ensayaron los fotocatalizadores RuO₂/TiO₂/MWCNT/Pt con MWCNT de 20 nm (en proporciones de 5 al 30%), y con radiación UV y visible.

En cada ensayo se disolvía la cantidad requerida de catalizador en 50 ml de una disolución de ácido fórmico (10^{-3}M). Después de ultrasonicar la mezcla durante 5 min en un envase opaco, ésta se transfería al fotoreactor, y se mantenía bajo agitación mecánica y en oscuridad durante 20 min. En ese tiempo se realizaban, mediante un juego de válvulas, dos ciclos de purga, alternando vacío y nitrógeno (99.995%). A continuación, se encendían las lámparas y se tomaban medidas de los gases generados por cromatografía de gases, a tiempo cero, y después de cada hora, durante seis horas.

2.3.2 Reducción de dióxido de carbono

Se ensayaron los fotocatalizadores $\text{TiO}_2/\text{MWCNT}/\text{Pt}$ con irradiación UV.

En cada ensayo se disolvía la cantidad requerida de catalizador en 50 ml de una disolución de NaOH (0,2 M). Se ultrasonicaba la mezcla 5 min en un envase opaco, se transfería la mezcla al fotoreactor, y se mantenía bajo agitación mecánica y en oscuridad durante 2h 20 min. En ese tiempo se realizaban, mediante un juego de válvulas, dos ciclos de purga, alternando, vacío y nitrógeno (99,995%). Seguidamente, se hacía burbujear $\text{CO}_2(\text{g})$ (99,5%) durante 2h, para saturar la disolución de CO_2 y eliminar los gases N_2 y O_2 . A continuación, se encendían las lámparas y se tomaban medidas de los gases generados, por cromatografía de gases, a tiempo cero y cada 3 horas, durante 48 horas.

Capítulo III: Resultados y discusión

3.1 Síntesis y caracterización del los nanocomposites

La Figura 3 muestra los espectros infrarrojos de reflectancia total atenuada (ATR) de los MWCNT previos al tratamiento oxidativo y de los MWCNT_{ox} funcionalizados. Después del tratamiento oxidativo con ácido nítrico los MWCNT_{ox} presentan varios grupos funcionales. Para evitar confusiones con señales procedentes de agua u otras especies que pudieran permanecer adsorbidas en la superficie de los MWCNT, se tomó la precaución de secar las muestras a 120°C durante unas 3 horas antes del análisis.

La banda a 3300 cm⁻¹ puede ser asociada a un modo vibracional del grupo funcional (–OH). Las bandas a 2970 y 2930 son características del *stretching* simétrico y antisimétrico del grupo funcional (>CH₂). La banda a 1720 cm⁻¹ es asociada al *stretching* del grupo funcional (C=O), ya sea en ácidos carboxílicos, lactonas u otros grupos carbonilo. Las bandas cercanas a 1400 cm⁻¹ se asocian al *bending* del grupo (–OH) de ácidos carboxílicos o grupos fenol [35].

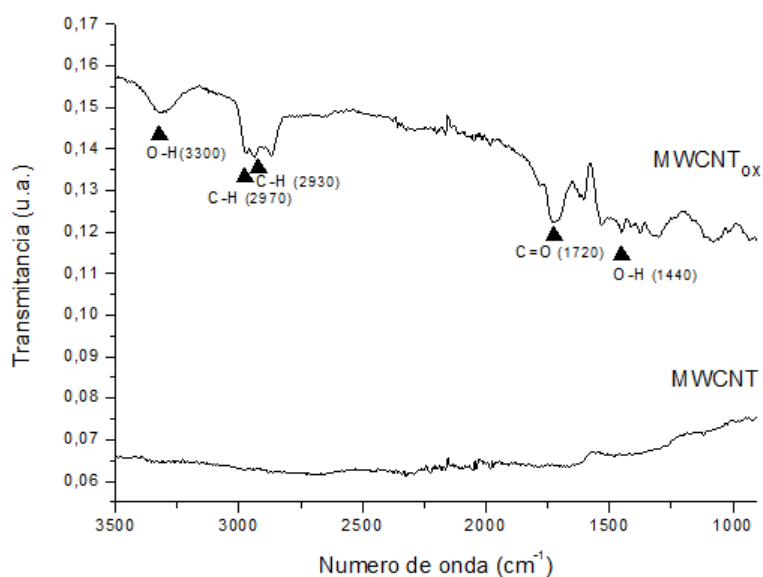


Fig. 3 Espectros de transmitancia. MWCNT y MWCNT oxidados

El espectro de transmitancia de los MWCNT previos al tratamiento no presenta ninguna banda característica de grupos funcionales tales como ácido carboxílico, aldehído u alcohol, indicando que estos no presentan dichas funcionalizaciones. Ambos espectros presentan unas leves bandas en la región entre 1800 cm⁻¹ y 2200 cm⁻¹ que podrían asociarse a armónicos de las vibraciones del esqueleto.

A la vista de estos resultados, y considerando la aparición de la banda asociada al grupo funcional carbonilo como especialmente significativa de la oxidación de la superficie de los nanotubos de carbono, podemos asegurar que el tratamiento utilizado permite obtener nanotubos de carbono funcionalizados.

La figura 4 muestra los patrones de difracción de rayos X de los composites formados entre fotocatalizadores y MWCNT/Pt (60 nm) de 0 a 60 wt.%.

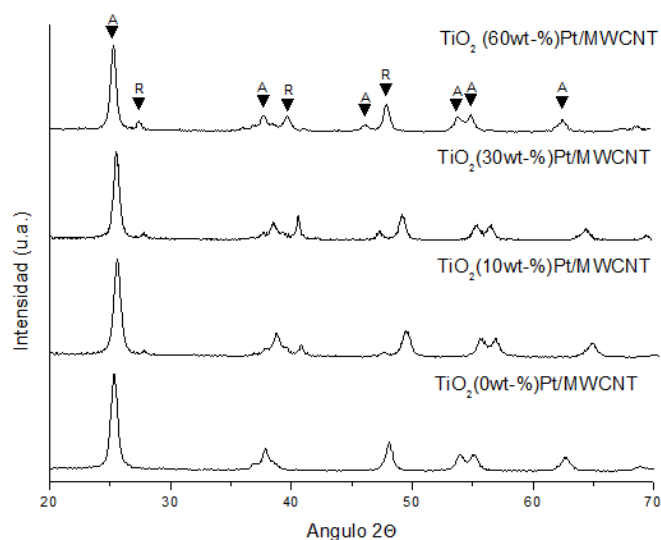


Fig. 4 Patrones de difracción de rayos X del TiO₂ puro y formando composites con MWCNT/Pt al 10, 20, 30 y 60%

Las señales a $2\theta = 25,3^\circ$; $37,8^\circ$; $48,1^\circ$; $55,1^\circ$ y $62,7^\circ$ fueron identificadas como fase anatasa del óxido de titanio, y los otros picos de difracción a $2\theta = 27,5^\circ$; $35,9^\circ$ y $54,1^\circ$ se asignaron a la fase rutilo del TiO₂.

Los patrones muestran que todos los materiales tienen un alto contenido cristalino. El patrón de la muestra sin dopar presenta únicamente la fase anatasa, mientras que los demás patrones presentan tanto fase anatasa como rutilo. Por tanto, los MWCNT/Pt han favorecido el cambio de fase anatasa a rutilo. A pesar de ello, vemos que la fase mayoritaria es anatasa y, que el rutilo se encuentra en una cantidad menor, indicando que el método de preparación del composite permite obtener un material con un alto contenido en TiO₂ anatasa, el cual tiene mayor actividad fotocatalítica.

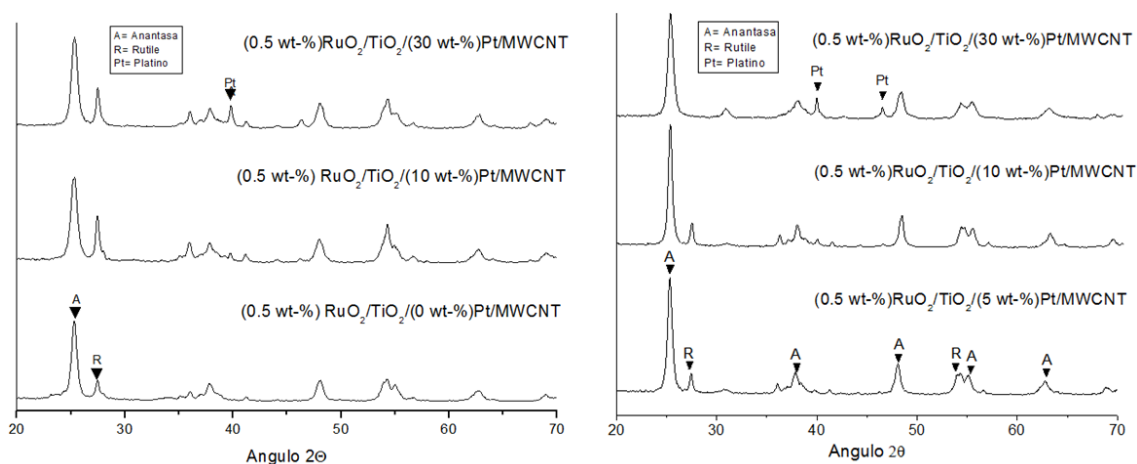


Fig. 5 (izquierda) Patrones RDX del composite $\text{RuO}_2/\text{TiO}_2$ y nanocomposites de $\text{RuO}_2/\text{TiO}_2$ y MWCNT/Pt al 10 y 30 % calcinados una vez. Fig. 5 (derecha) Patrones RDX de los nanocomposites de $\text{RuO}_2/\text{TiO}_2$ y MWCNT/Pt al 5, 10 y 30% calcinados dos veces.

Los resultados que recoge la figura 5 (izquierda) muestran la influencia del óxido de rutenio sobre la relación de fases, anatasa y rutilo del óxido de titanio. El óxido de rutenio es capaz de iniciar el cambio de fase a temperaturas más bajas que en los casos en los cuales no se adicionó este compuesto. Adicionalmente, no se observaron las señales correspondientes al óxido de rutenio, debido a que se encuentra por debajo del límite de detección. Comparando las figuras 4 y 5 notamos que la influencia del óxido de rutenio en el cambio de fase es mayor que la que ejercen los nanotubos de carbono. Este hecho se debe a que el óxido de rutenio cristaliza bajo el mismo sistema cristalino que la fase rutilo del TiO_2 . Induciendo el crecimiento de la fase rutilo dentro de la matriz de TiO_2 .

La figura 5 (derecha) muestra los patrones de difracción de rayos X de los fotocatalizadores $\text{RuO}_2/\text{TiO}_2/\text{MWCNT}/\text{Pt}$ con contenidos de MWCNT/Pt entre 5% y 30%.

En este caso, los materiales fueron sometidos a dos calcinaciones, una primera a 500°C después de la síntesis sol-gel del composite $\text{TiO}_2/\text{MWCNT}/\text{Pt}$, y una segunda a 200°C tras la deposición de óxido de rutenio. De esta forma se obtiene un material con alto contenido en fase anatasa y mezclado con óxido de rutenio. La presencia de platino pudo ser detectada en el composite que contiene un 30% de CNT platinizados, correspondiendo las señales mostradas en el difractograma al plano cristalinos [111], para la señal a $2\theta = 40,2^\circ$, y al plano cristalino [200] para la señal a $2\theta = 46,8^\circ$.

El contenido de fase anatasa fue determinado a través de la ecuación 1 [36]. En la misma se usa la relación entre las intensidades de pico de las señales correspondientes a los planos cristalográficos [101] de la anatasa (I_r) y [110] del rutilo (I_A) para calcular F_R , fracción másica de la fase rutilo.

Atendiendo a esta ecuación, todos los nanocomposites sintetizados tuvieron una fracción másica de fase anatasa superior al 99%.

$$F_R = \frac{1}{1 + 1.26\left(\frac{I_R}{I_A}\right)} \quad (1)$$

El tamaño de partícula fue determinado mediante la ecuación de Scherrer (ec.2), aplicando un factor de forma típico de 0,9 y a partir del pico de difracción [101] de la fase anatasa del TiO₂ para el ángulo 2θ= 25,2. Dado que no se determinó la contribución experimental al ensanchamiento de los picos de difracción por medio de la adición de un patrón interno a la muestra, los valores así obtenidos son aproximados y tienen significado a nivel comparativo. Los tamaños de partícula de los nanocomposites preparados fueron de entre 15 y 21 nm. El valor de cada uno de ellos queda recogido en la tabla 1.

La ecuación de Scherrer muestra la relación entre el pico de difracción y el tamaño de los cristales.

$$\tau = \frac{K\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (2)$$

Donde K es una constante característica de la forma de la partícula analizada, λ es la longitud de onda de la radiación incidente empleada, y β es el ensanchamiento del pico de difracción situado a un determinado ángulo de reflexión o ángulo de Bragg θ .

Tabla 1 Propiedades texturales de los nanotubos de carbono platinizados, del TiO₂, y de los nanocomposites TiO₂/MWCNT/Pt con MWCNT de 10-20 nm y de 60-80 nm, en cantidades de 5, 10, 30 y 60%.

Catalizador	S _{BET} (m ² /g) ^a	V _p (cm ³ /g) ^b	D _p (Å) ^c	T _c (nm) ^d
MWCNT/Pt (10-20 nm)	129	0,16	50	-
MWCNT/Pt (60-80 nm)	88	0,39	167	-
TiO ₂	26	0,07	109	15
TiO ₂ /(5 wt.%)MWCNT/Pt (10-20 nm)	37	0,07	64	17
TiO ₂ /(10 wt.%)MWCNT/Pt (10-20 nm)	29	0,07	81	21
TiO ₂ /(30 wt.%)MWCNT/Pt (10-20 nm)	67	0,24	121	16
TiO ₂ /(60 wt.%)MWCNT/Pt (10-20 nm)	53	0,16	107	
TiO ₂ /(5 wt.%)MWCNT/Pt (60-80 nm)	37	0,11	97	19
TiO ₂ /(10 wt.%)MWCNT/Pt (60-80 nm)	42	0,16	133	15
TiO ₂ /(30 wt.%)MWCNT/Pt (60-80 nm)	37	0,17	160	17
TiO ₂ /(60 wt.%)MWCNT/Pt (60-80 nm)	40	0,21	174	17

a) áreas superficiales de Brunauer-Emmett-teller. b) volumen de poro. c) diámetro de poro. d) tamaño de los cristales calculado a partir de la ec. de Scherrer.

El efecto de la cantidad de MWCNT en los composites sobre el área superficial BET, la distribución del tamaño de poro, y el volumen de poro quedan recogidos en la tabla 1. De estos datos podemos ver que el área superficial de los composites es mucho menor que la de los MWCNT puros. También notamos que el incremento de MWCNT en la matriz de TiO_2 incrementa el área superficial del composite. El incremento de MWCNT en el composite tiene el mismo efecto sobre el diámetro de los poros, es decir incrementa a medida que aumenta la cantidad de MWCNT del material.

La figura 6 muestra las isothermas de adsorción-desorción de nitrógeno de las muestras $\text{TiO}_2/\text{MWCNT}/\text{Pt}$ de 20 y 60 nm de diámetro y con cargas de nanotubos de carbono platinizados que van del 0 al 60 %, así como la distribución de diámetro de poro de los mismos materiales.

Todas las isothermas pueden ser clasificadas como del Tipo IV, indicando la presencia de condensación capilar en la estructura del material [36,37].

Las isothermas (fig.6 a-d) que corresponden a materiales con nanotubos al 5 y 10%, presentan ciclos de histéresis de tipo H2, que son representativas de poros con cuerpos grandes y cuellos estrechos. Las isothermas (fig.6 e-h) que corresponden a materiales con nanotubos al 30 y 60%, presentan ciclos de histéresis H2 para los materiales con nanotubos de 20 nm (fig.6 f, h). Mientras que los materiales con nanotubos de 60 nm (fig.6 e, g) presentan ciclos de histéresis H1, que es característico de capilares de forma tubular abiertos por los extremos.

Por tanto, vemos que al aumentar el porcentaje de MWCNT se producen cambios sobre las isothermas de adsorción-desorción de N_2 . A pesar de que todos los nanocomposites mantienen una estructura macroporosa, el ciclo de histéresis tiende a estrecharse y a desplazarse a presiones parciales más altas cuando aumenta el contenido en MWCNT.

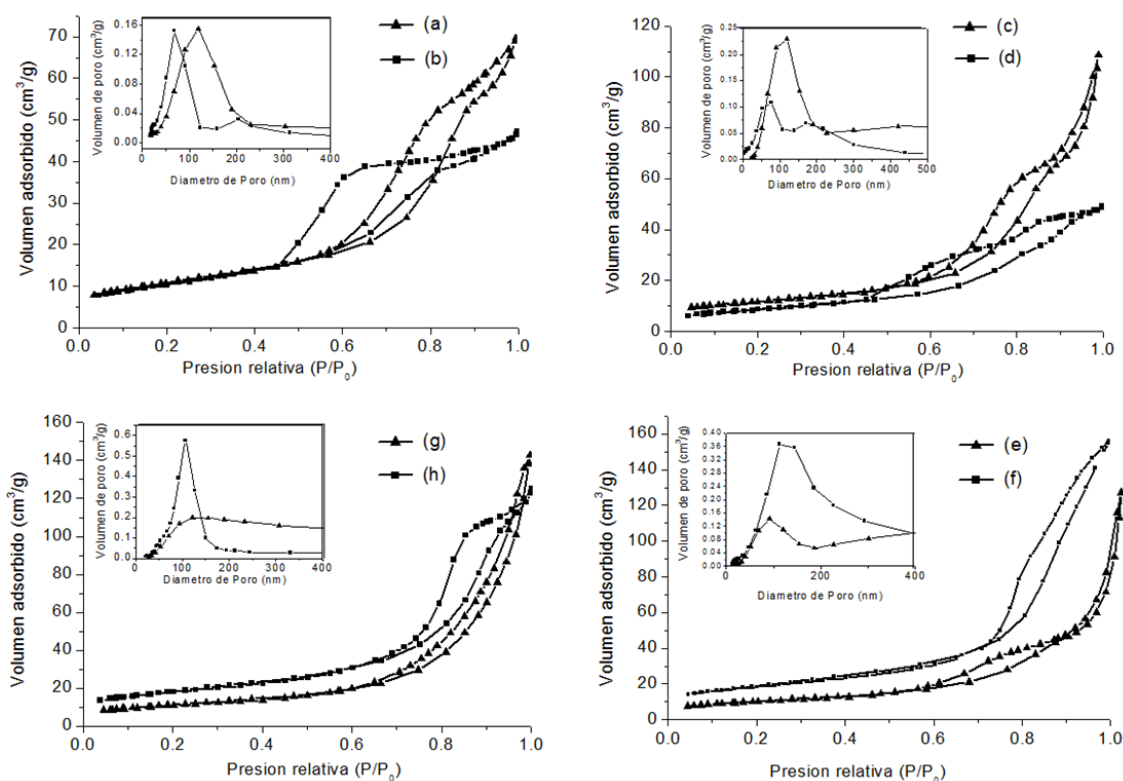


Fig. 6. Isothermas de adsorción-desorción de N_2 y curvas de distribución de tamaño de poro. (a) $\text{TiO}_2/(5\text{wt.}\%)\text{MWCNT}/\text{Pt}(20\text{nm})$, (b) $\text{TiO}_2/(5\text{wt.}\%)\text{MWCNT}/\text{Pt}(60\text{nm})$, (c) $\text{TiO}_2/(10\text{wt.}\%)\text{MWCNT}/\text{Pt}(20\text{nm})$, (d) $\text{TiO}_2/(10\text{wt.}\%)\text{MWCNT}/\text{Pt}(60\text{nm})$, (e) $\text{TiO}_2/(30\text{wt.}\%)\text{MWCNT}/\text{Pt}(20\text{nm})$, (f) $\text{TiO}_2/(30\text{wt.}\%)\text{MWCNT}/\text{Pt}(60\text{nm})$, (g) $\text{TiO}_2/(60\text{wt.}\%)\text{MWCNT}/\text{Pt}(20\text{nm})$, (h) $\text{TiO}_2/(60\text{wt.}\%)\text{MWCNT}/\text{Pt}(60\text{nm})$.

Las diferencias entre las isothermas de los composites de MWCNT de 10-20 nm y las de 60-80nm, corresponden perfectamente con las diferencias que mantienen entre ellos los MWCNT puros (anexos). Estas diferencias se observan en los ciclos de histéresis como un *plateau* mucho mayor para los nanotubos de diámetro pequeño, ya que la condensación en los capilares pequeños resiste más los cambios de presión.

La deformación que presentan los ciclos de histéresis a presiones altas puede ser indicativa de una mezcla de tipos de poros, comprendiendo grandes cavidades y macroporos, junto con algunos mesoporos. Esto es consistente con un material compuesto de una mezcla de agregados de TiO_2 y MWCNT.

El tamaño de poro calculado por el modelo de BJH a partir de la isoterma de adsorción indica que todos los composites son principalmente macroporosos. Los composites generados con MWCNT de 20 nm de diámetro tienen una distribución de poro más estrecha que los materiales con nanotubos de 60 nm de diámetro. Este efecto se hace más evidente en los materiales con mayor contenido en nanotubos de carbono.

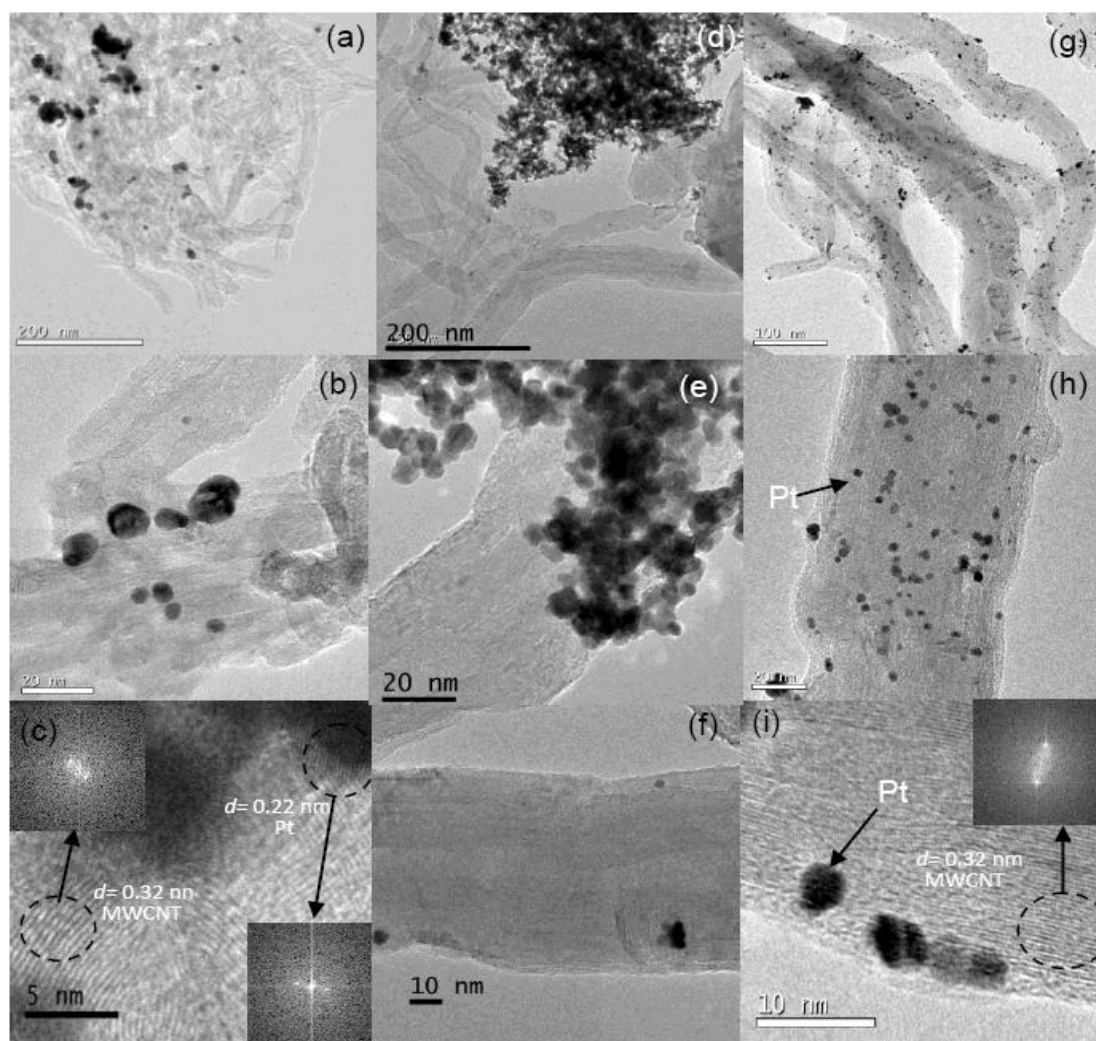


Fig. 7 Imagen TEM de las deposiciones de platino sobre los nanotubos de carbono. (a-c) por el método A, (d-f) por el método B, (g-i) por el método C.

La figura 7 muestra las imágenes TEM de los MWCNT/Pt obtenidos por los tres métodos de síntesis A, B y C descritos en el apartado de procedimiento experimental. Todos los MWCNT utilizados en estos métodos fueron previamente sometidos al mismo tratamiento oxidativo.

Las imágenes (fig.7 a, d) muestran materiales en los que no hay un buen contacto entre el platino y los MWCNT, y en donde la distribución de los agregados no es homogénea, sino que los agregados de platino y MWCNT se encuentran por separado. Por tanto, en nuestro caso, los métodos A y B que se encuentran descritos en la bibliografía [32,33] no dieron lugar a resultados satisfactorios. En cambio, La imagen (fig. 7 g) que corresponde al método de deposición de platino C, ensayado por primera vez en esta tesina, muestra un material en el cual la dispersión de las partículas de platino es homogénea a lo largo de los nanotubos de carbono. Asegurando un buen contacto entre ambos materiales.

En las imágenes (fig.7 b, e, h) observamos cómo cada método ha dado lugar a partículas de platino de diferente tamaño, siendo el tamaño medio de partícula de 11 nm para método A, 5 nm para método B, y 2,5 nm para el método C. Estos valores se han obtenido midiendo una a una, un mínimo de 50 partículas para cada caso.

Las imágenes (fig. 7 c, f, i) fueron obtenidas por TEM de alta resolución (HRTEM). En estas, uno puede observar con claridad las capas concéntricas de los nanotubos de carbono, así como las distancias interplanares de las partículas de platino depositadas en la superficie de los MWCNT. El valor de distancia $d=0,32$ obtenidos por *Selected-area electron diffraction* (SDED) de las imágenes anteriores es consistente con los valores obtenidos por RDX de los MWCNT (anexos). La distancia de $d=0,22$ se corresponde con el espaciado del plano cristalino [111] del platino.

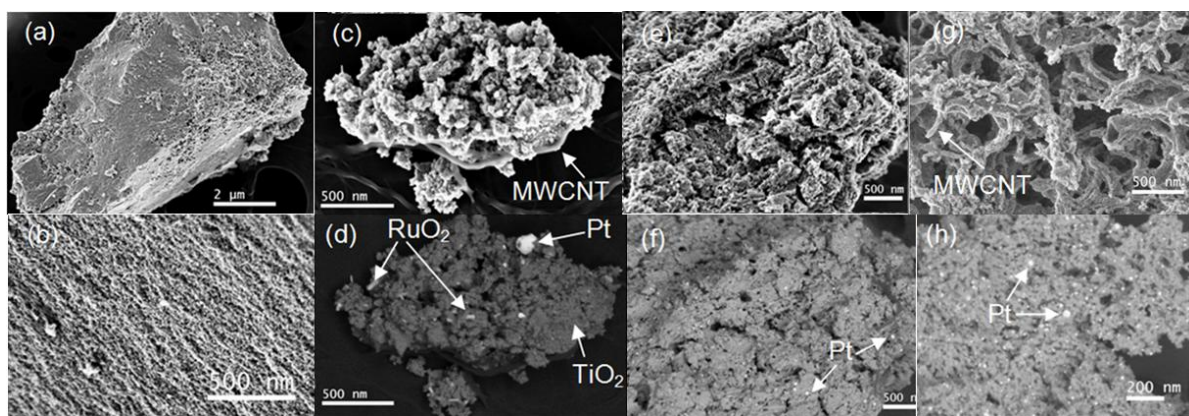


Fig. 8 Imágenes SEM del TiO_2 (a, b) y de los nanocomposites $\text{RuO}_2/\text{TiO}_2/(10 \text{ wt.}\%)\text{MWCNT}/\text{Pt}$ (c, d), $\text{RuO}_2/\text{TiO}_2/(30 \text{ wt.}\%)\text{MWCNT}/\text{Pt}$ (e, f), y $\text{RuO}_2/\text{TiO}_2/(60 \text{ wt.}\%)\text{MWCNT}/\text{Pt}$ (g,h).

La figura 8 muestra las imágenes SEM del TiO_2 de referencia preparado por un método sol-gel convencional y los nanocomposites de $\text{RuO}_2/\text{TiO}_2/\text{MWCNT}/\text{Pt}$ con contenidos en nanotubos de carbono platinizados de 10, 30 y 60 wt.%.

Las imágenes revelan una microestructura del composite formada por aglomerados de TiO_2 y nanotubos de carbono parcialmente recubiertos de TiO_2 , indicando que existe un contacto íntimo entre los MWCNT y el TiO_2 . En estas destacamos un incremento gradual en la porosidad de los agregados a medida que incrementa el porcentaje de MWCNT en la composición del composite. Esta tendencia es coherente con los resultados obtenidos para la distribución de poros a partir de las isothermas de adsorción. Las imágenes de campo oscuro (fig.8 f, h) muestran que las nanopartículas de platino están homogéneamente distribuidas por la superficie del material. En las imágenes (fig.8 c, d) vemos un agregado que muestra las cuatro fases del composite, siendo estas fases confirmadas por espectroscopía de energía dispersiva (EDS), (anexos).

Las imágenes TEM que muestra la figura 9 fueron obtenidas de los nanocomposites $\text{TiO}_2/\text{MWCNT}/\text{Pt}$ de composición 10, 30 y 60 % en MWCNT/Pt. Las imágenes confirman que el composite está formado por partículas de TiO_2 , de diámetro aproximado de 15 nm, que se encuentran formando aglomerados alrededor de los nanotubos de carbono.

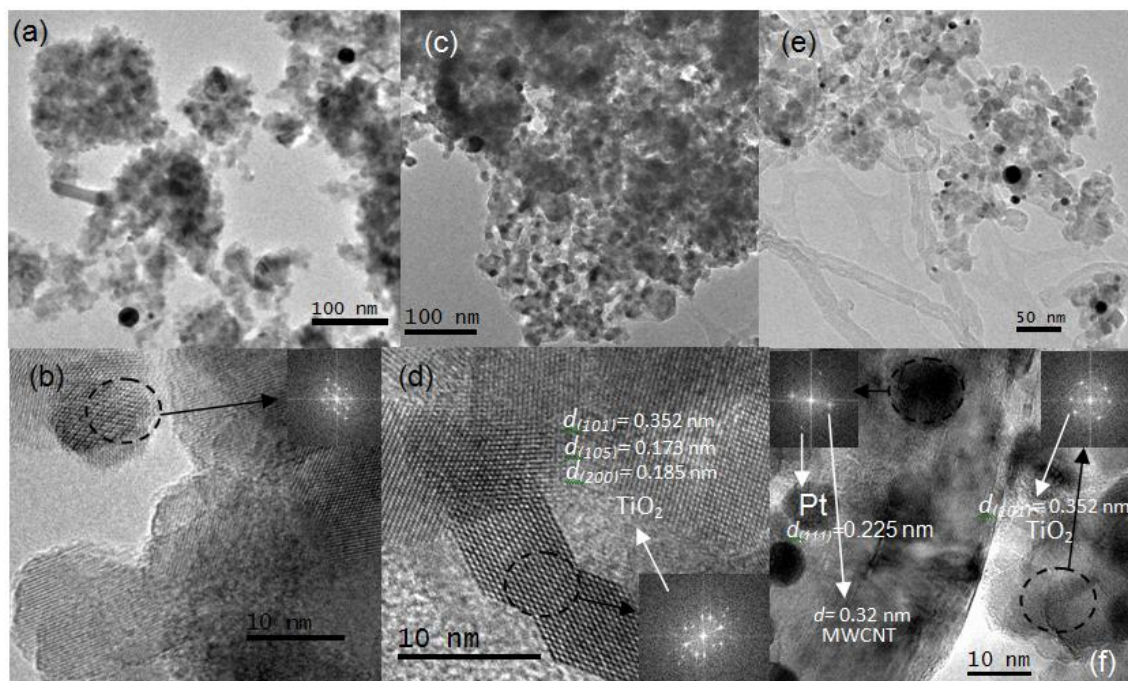


Fig. 9 Imágenes TEM de los nanocomposites. (a, b) $\text{TiO}_2/(10 \text{ wt.}\%)\text{MWCNT}/\text{Pt}$, (c, d) $\text{TiO}_2/(30 \text{ wt.}\%)\text{MWCNT}/\text{Pt}$, (e, f) $\text{TiO}_2/(60 \text{ wt.}\%)\text{MWCNT}/\text{Pt}$.

La imagen (fig.9 e) muestra como para altos contenidos en MWCNT, una parte de estos permanecían sin recubrir de TiO_2 . Mientras que para los composites con un bajo contenido en MWCNT (10%), estos permanecían totalmente recubiertos (Fig.9 a).

La figura 9 (b, d, f) muestra las imágenes TEM de alta resolución (HRTEM) de los mismos nanocomposites. En estas se puede observar con claridad los espaciados interplanares de 0,35 nm del plano [101] de las partículas de óxido de titanio cristalizadas en fase anatasa. Adicionalmente, en la imagen (fig.9 d), se puede observar el espaciado entre los planos [200] y [105] de las partículas de TiO_2 anatasa. Finalmente, en la imagen (fig.9 f) se observa el espaciado interplanar de los tres componentes Pt, MWCNT y TiO_2 con sus respectivas distancias de 0,22, 0,32 y 0,35 nm, el primero y último siendo asignados a los planos [111] del platino y [101] del TiO_2 anatasa, y el de 0,32 nm correspondiendo con el espacio entre las capas concéntricas del nanotubo de carbono.

3.2 Producción fotocatalítica de hidrógeno

3.2.1 Actividad fotocatalítica de los nanocomposites $\text{TiO}_2/\text{MWCNT}/\text{Pt}$

La figura 10 muestra la dependencia de la formación de hidrógeno con el tiempo de irradiación cuando se empleó radiación UV ($350\text{nm} < \lambda < 380\text{nm}$). Para un mismo tiempo, y para diferentes catalizadores, se obtuvieron diferentes producciones de hidrógeno.

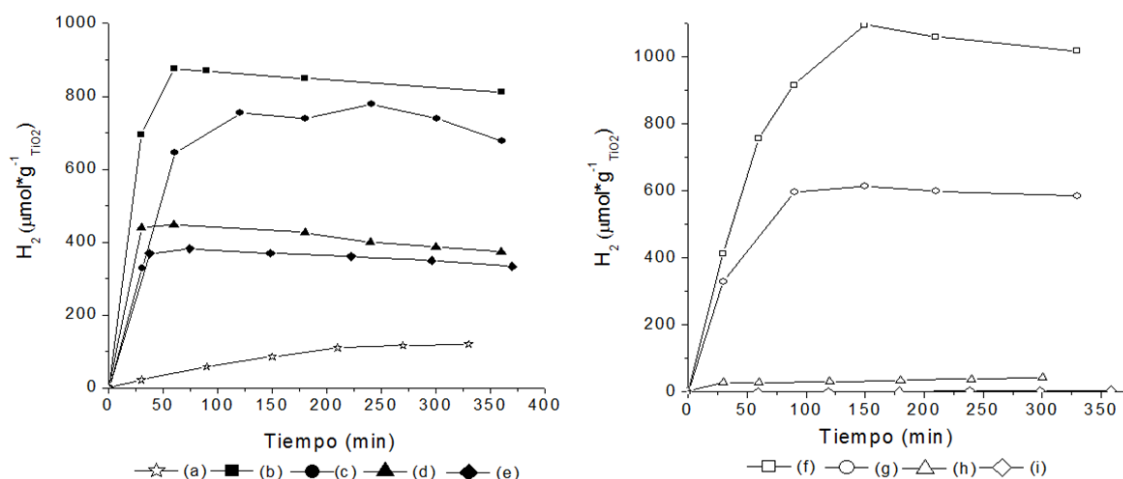


Fig. 10 Generación de H_2 con el tiempo de irradiación. (a) TiO_2 puro, (b) $\text{TiO}_2/(5 \text{ wt.}\%)\text{MWCNT}^{\text{a}}/\text{Pt}$, (c) $\text{TiO}_2/(10 \text{ wt.}\%)\text{MWCNT}^{\text{a}}/\text{Pt}$, (d) $\text{TiO}_2/(30 \text{ wt.}\%)\text{MWCNT}^{\text{a}}/\text{Pt}$, (e) $\text{TiO}_2/(60 \text{ wt.}\%)\text{MWCNT}^{\text{a}}/\text{Pt}$, (f) $\text{TiO}_2/(5 \text{ wt.}\%)\text{MWCNT}^{\text{b}}/\text{Pt}$, (g) $\text{TiO}_2/(10 \text{ wt.}\%)\text{MWCNT}^{\text{b}}/\text{Pt}$, (h) $\text{TiO}_2/(30 \text{ wt.}\%)\text{MWCNT}^{\text{b}}/\text{Pt}$, (i) $\text{TiO}_2/(60 \text{ wt.}\%)\text{MWCNT}^{\text{b}}/\text{Pt}$; Iluminación UV ($<380\text{nm}$); $\text{pH}=3,45$; $[\text{HCOOH}]_0=10^{-3}\text{M}$; [a] $\varnothing_{\text{MWCNT}}=(10-20 \text{ nm})$; [b] $\varnothing_{\text{MWCNT}}=(60-80 \text{ nm})$.

La comparación con el TiO_2 puro sintetizado en este trabajo (fig.10 a), y con el TiO_2 Degussa P25 (fig.11), muestra un incremento de la actividad fotocatalítica de los nanocomposites. En nuestras condiciones experimentales la relación óptima del nanocomposite es alcanzada alrededor del 5 wt.% de MWCNT/Pt. Este nanocomposite presenta un incremento en la producción de hidrógeno de 1200 % con respecto al material sin mezcla. Para cargas superiores al 5 wt.% en MWCNT/Pt se produce una disminución en la actividad. En el caso de los nanocomposites preparados con nanotubos de diámetro menor el incremento máximo en la actividad es ligeramente inferior al de los nanocomposites preparados con nanotubos de 60 nm de diámetro. Pero a diferencia de estos últimos, la disminución de la actividad con el incremento de carga es paulatina y no se sitúa, en ningún caso, por debajo de la actividad del material sin mezcla. Dicha observación se evidencia en la figura 11.

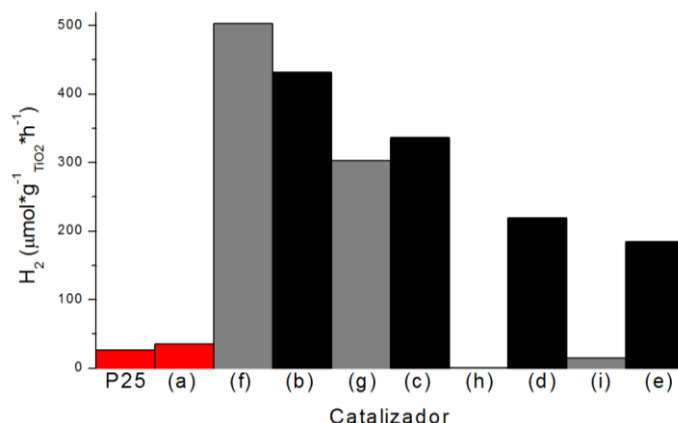


Fig. 11 Comparación de la generación de H₂ de los fotocatalizadores: TiO₂ comercial degussa P25; (a)TiO₂ sin mezcla; (b) TiO₂/(5 wt.%)MWCNT^a/Pt; (c) TiO₂/(10 wt.%)MWCNT^a/Pt; (d) TiO₂/(30 wt.%)MWCNT^a/Pt; (e) TiO₂/(60 wt.%)MWCNT^a/Pt; (f) TiO₂/(5 wt.%)MWCNT^b/Pt; (g) TiO₂/(10 wt.%)MWCNT^b/Pt; (h) TiO₂/(30 wt.%)MWCNT^b/Pt; (i) TiO₂/(60 wt.%)MWCNT^b/Pt; ph=3,45; [HCOOH]₀=10⁻³M; Tiempo de iluminación, 120 min; Volumen de reacción, 50 ml; [TiO₂]=0,7 g/l; Iluminación UV (<380nm); [a] Ø_{MWCNT}=(10-20 nm); [b] Ø_{MWCNT}=(60-80 nm).

El incremento en la actividad de los nanocomposites de TiO₂/MWCNT/Pt puede deberse a varios factores: (i) una mejora en la separación de los portadores de carga fotogenerados en el *bulk* del oxido semiconductor, implicando una disminución de la velocidad de recombinación de los electrones y huecos. (ii) el incremento del área superficial, que proporciona más posiciones de adsorción para las especies reactivas. Se ha observado que los mejores resultados no se corresponden con los nanocomposites de mayor área superficial. A la vista de este hecho, se puede concluir que, para los sistemas experimentales que estamos estudiando, reducir la velocidad de recombinación de los portadores de carga es un factor determinante, y de mayor relevancia que el área superficial.

La disminución de la actividad que se da en los composites con cargas del 10 wt.% y superiores puede explicarse por varios factores: (i) el incremento de la densidad de la suspensión con MWCNT sin recubrir de TiO₂ lleva a una mayor dispersión de la radiación. (ii) Un exceso de MWCNT incrementa el número de defectos en la matriz del óxido semiconductor que pueden actuar como centros de recombinación de cargas.

Los resultados obtenidos en este trabajo son comparables a los que obtuvieron Li Puma et al.[38], los cuales determinaron una relación óptima de TiO₂ y CNT entre el 1,5 y el 5 wt.%. También está en acuerdo con los resultados obtenidos por Yu et al. [28] que reportaron el óptimo entre 3 y 5 wt.% , así como con los de Wang et al.[27], aunque hay que destacar que otros numerosos autores obtuvieron un incremento máximo en la actividad alrededor del 20 wt.% [39,40,41].

No se produjo ninguna generación de hidrógeno cuando se sometieron los mismos catalizadores a ensayos con radiación visible. En estos ensayos se empleó un filtro supresor de las radiaciones con $\lambda > 420\text{nm}$. Obviamente los resultados son consistentes con la naturaleza del catalizador de TiO_2 sin nanotubos y del Degussa P25, para los cuales se requieren radiaciones superiores a 3,2 eV para generar portadores de carga. En cambio, el hecho de que los nanocomposites de $\text{TiO}_2/\text{MWCNT}/\text{Pt}$ no tuvieran ninguna actividad bajo radiación visible conlleva que la absorción de fotones por parte del MWCNT no da lugar a transferencias de carga hacia el TiO_2 . A pesar de que ciertos nanotubos de carbono, dependiendo de su forma helicoidal y de su diámetro, pueden presentar propiedades semiconductoras, los nanotubos de carbono en multicapa tienen un comportamiento semimetálico en el cual, a pesar de que en el nivel de fermi la densidad de estados sea casi nula, la anchura del band-gap es despreciable. Para este tipo de sistemas la recombinación es muy rápida, y la probabilidad de que un electrón fotogenerado pueda ser transferido a la banda de conducción de la partícula de TiO_2 es prácticamente nula (figura 12). Por tanto descartamos el posible efecto sensibilizador de los MWCNT que ha sido sugerido por otros autores [29,19,41].

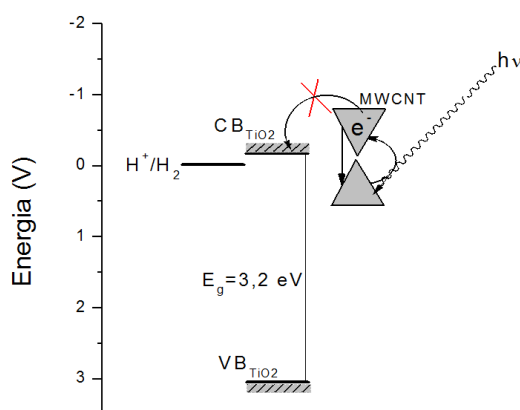


Fig. 12 Esquema ilustrativo de la posible estructura de bandas del nanocomposite $\text{TiO}_2/\text{MWCNT}$ y las transferencias electrónicas más favorables bajo iluminación visible.

3.2.2 Actividad fotocatalítica de los nanocomposites $\text{RuO}_2/\text{TiO}_2/\text{MWCNT}/\text{Pt}$

La figura 13 muestra la dependencia de la formación de hidrógeno con el tiempo de irradiación para los nanocomposites que contenían RuO_2 . Empleando radiación visible ($420\text{nm} < \lambda < 700\text{nm}$), para un mismo tiempo, y para cada catalizador, se obtuvieron producciones de hidrógeno claramente diferentes.

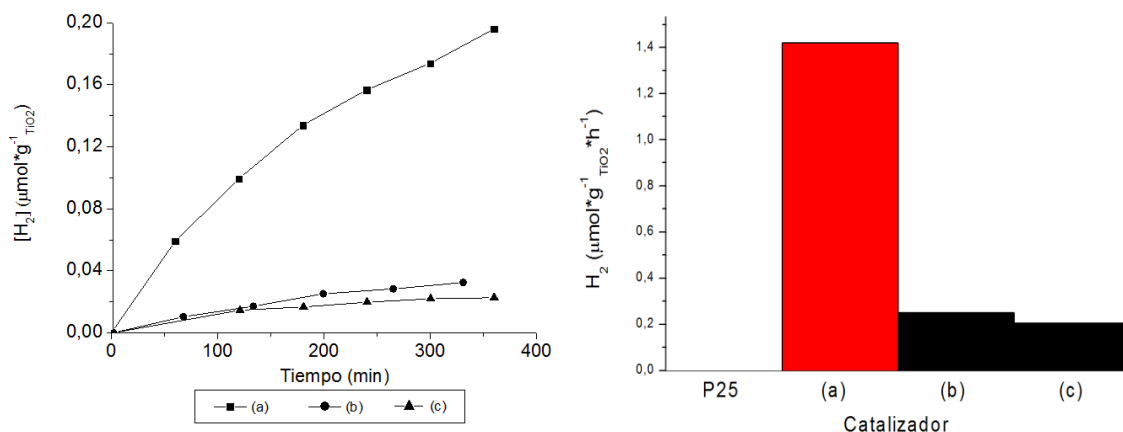


Fig. 13 (Izquierda) Generación de H_2 con el tiempo de irradiación. (derecha) Comparativa de la generación de H_2 a los 120 min de reacción. TiO_2 comercial degussa P25 (a) (0,5 wt.%) RuO_2/TiO_2 ; (b) (0,5 wt.%) $RuO_2/TiO_2/(5 \text{ wt.}\%)MWCNT/Pt$; (c) (0,5 wt.%) $RuO_2/TiO_2/(30 \text{ wt.}\%)MWCNT^a/Pt$; Iluminación visible ($>420\text{nm}$); $pH=3,45$; $[HCOOH]_0=10^{-3}\text{M}$.

Iluminando con irradiación visible, el ensayo con TiO_2 Degussa P25 no presentó ninguna actividad fotocatalítica. Por el contrario, el composite TiO_2/RuO_2 con un contenido de 0,5 wt.% de óxido de rutenio muestra, como puede ser visto en la (Fig.13), una buena actividad fotocatalítica. Este efecto sensibilizador que tiene el óxido de rutenio se debe a que los oxígenos puente, $(Ti^{4+}-O-M^{n+})$, donde M^{n+} es un catión metálico (Ej: Ru^{4+}), atrapan los huecos. Se dice que el campo cristalino de este metal pudiera desdoblar los orbitales degenerados $O2p$, resultando de ello la absorción de radiación visible por parte de este sistema [24]. En esta situación, el hueco fotogenerado en el oxígeno puente es capturado por el agente de sacrificio, que en nuestro caso es el ácido fórmico, oxidándose éste a CO_2 . Por otra parte, el electrón fotoexcitado a la banda de conducción migraría hacia la superficie de la partícula de TiO_2 donde reduce una molécula de agua químicamente adsorbida sobre un Ti^{3+} de la interface del óxido semiconductor.

Como puede verse en las curvas b, c de la figura 13 (izquierda), y en la figura 13 (derecha), la adición de $MWCNT/Pt$ al composite RuO_2/TiO_2 tiene un efecto negativo sobre la producción de hidrógeno. La disminución en la actividad con la adición de $MWCNT/Pt$ es drástica, estando casi por debajo del límite de cuantificación, incluso para cantidades del 5 wt.% en $MWCNT/Pt$. Estos resultados, nos sugieren que se establece una competencia por los fotones del visible, donde los fotones que son dispersados y/o absorbidos por los nanotubos de carbono no conducen a una producción de hidrógeno, afectando negativamente al número de fotones que pudieran ser absorbidos por el sistema $(Ti^{4+}-O-Ru^{4+})$.

3.2.3 Eficiencia cuántica y energética de los nanocomposites

En el campo de la energía solar, la eficiencia cuántica es un parámetro esencial que permite evaluar una reacción fotoexcitada [7,20]. La ecuación 3 permite determinar la eficiencia cuántica de la reacción de producción de hidrógeno. En esta, son necesarios 2 moles de electrones para producir un mol de hidrógeno. Todos los rendimientos fueron determinados para las producciones de hidrógeno a las dos horas de iluminación. Los moles de fotones fueron calculados a partir de los resultados actinométricos para el mismo período de tiempo.

$$\text{Eficiencia Cuántica (\%)} = \frac{2 \times \text{moles de hidrógeno}}{\text{moles de fotones que entran en el reactor}} \times 100 \quad (3)$$

$$\text{Eficiencia energética (\%)} = \frac{\text{Calor de combustión} \times \text{moles de hidrógeno}}{\text{energía de la radiación que entra en el reactor}} \times 100 \quad (4)$$

La eficiencia energética (Eq.4) evalúa la transformación de la energía de los fotones en energía química. Teóricamente, la energía química es igual a la energía de combustión del hidrógeno obtenido (285,8 KJ/mol). La energía de los fotones es igual a la energía de la radiación que entra en el reactor, y es determinada a partir de los resultados actinométricos y un ajuste de estos al espectro de emisión de la fuente de luz (anexos).

Tabla 2 Producción de H₂, eficiencia cuántica (Φ_C) y eficiencia energética (Φ_E) de los catalizadores

Catalizador	Tipo de radiación ^c	Producción de H ₂ ($\mu\text{moles H}_2 \cdot \text{g}^{-1}_{\text{TiO}_2} \cdot \text{h}^{-1}$) ^d	Φ_C (%) ^e	Φ_E (%) ^f
Degussa P25	UV	26,3	0,06	0,01
TiO ₂	UV	35,3	0,08	0,02
TiO ₂ (5 wt.%)MWCNT ^a /Pt	UV	432	0,96	0,23
TiO ₂ (10 wt.%)MWCNT ^a /Pt	UV	337	0,75	0,18
TiO ₂ (30 wt.%)MWCNT ^a /Pt	UV	219	0,49	0,12
TiO ₂ (60 wt.%)MWCNT ^a /Pt	UV	185	0,41	0,10
TiO ₂ (5 wt.%)MWCNT ^b /Pt	UV	503	1,12	0,27
TiO ₂ (10 wt.%)MWCNT ^b /Pt	UV	303	0,67	0,16
TiO ₂ (30 wt.%)MWCNT ^b /Pt	UV	0,7	0,00	0,00
TiO ₂ (60 wt.%)MWCNT ^b /Pt	UV	14,5	0,03	0,01
RuO ₂ /TiO ₂	Vis	1,420	1,80E-02	3,28E-03
RuO ₂ /TiO ₂ (5 wt.%)MWCNT ^a /Pt	Vis	0,250	3,17E-03	5,78E-04
RuO ₂ /TiO ₂ (10 wt.%)MWCNT ^a /Pt	Vis	-	-	-
RuO ₂ /TiO ₂ (30 wt.%)MWCNT ^a /Pt	Vis	0,205	2,60E-03	4,74E-04

[a] $\Phi_{\text{MWCNT}}=(10-20 \text{ nm})$; [b] $\Phi_{\text{MWCNT}}=(60-80 \text{ nm})$; [c] UV=(350< λ <380nm); Vis=(420< λ <700nm); [d] tiempo de iluminación, 120min; [e] $I_0^{\text{UV}}=1,75 \times 10^{-5} \text{ Einstein L}^{-1} \text{ s}^{-1}$; $I_0^{\text{Vis}}=3 \times 10^{-6} \text{ Einstein L}^{-1} \text{ s}^{-1}$; [f] $P_0^{\text{UV}}=0,52$; $P_0^{\text{Vis}}=0,12$; Volumen de reacción, 50ml; [TiO₂]=0,7 g L⁻¹. RuO₂ al 0,5 wt. %.

La tabla 2 resume las eficiencias cuánticas y energéticas de todos los nanocomposites ensayados. La eficiencia cuántica y energética máxima fue de 1,27% y 0,27%, respectivamente, y fue obtenida con el nanocomposite TiO_2 (5 wt.%)MWCNT/Pt (60-80 nm).

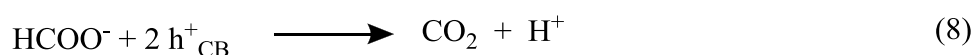
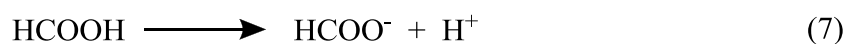
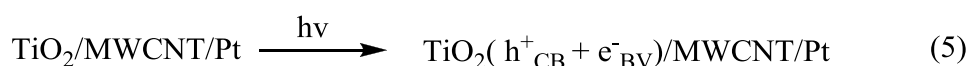
3.2.4 Propuesta mecanística

La transferencia de carga a través de la interface es un proceso complejo en el cual intervienen numerosos factores termodinámicos y cinéticos. En este proceso, las especies adsorbidas interactúan con los estados electrónicos superficiales del catalizador fotoexcitado (anexos).

A la vista de los resultados obtenidos en el presente trabajo, concluimos que la adición de nanotubos de carbono platinizados puede provocar un considerable incremento en la actividad fotocatalítica del TiO_2 para irradiación UV, pero que esta misma modificación no tiene ningún efecto sobre su capacidad de absorber radiación visible, sino que más bien, provoca un detrimento en la actividad de los catalizadores de $\text{RuO}_2/\text{TiO}_2$.

Parece razonable pensar que el mecanismo por el cual los MWCNT intervienen en el incremento de la actividad pasa por la captura de los electrones fotoexcitados a la banda de conducción del dióxido de titanio, favoreciendo la separación de las cargas, y evitando la recombinación de las mismas. En ese proceso se genera lo que se conoce como la *Schottky barrier*, que consiste en un alineamiento de los niveles de fermi del semiconductor y el conductor provocando una transferencia de carga en el sentido adecuado.

El proceso fotocatalítico puede ser resumido de la siguiente forma:



En el esquema de reacciones anterior, las cargas son separadas según (5), el ácido fórmico es quimisorbido disociativamente sobre la superficie de TiO_2 (6), ya que se trata de una especie que se oxida mediante un mecanismo directo [13-15], y captura dos huecos de la banda de valencia del óxido semiconductor (7), mientras que en (8) dos protones que han sido generados en las etapas

anteriores son reducidos sobre una nanopartícula de platino de la superficie del MWCNT.

3.3 Reducción fotocatalítica de CO₂

Nanocomposites de las mismas características a los ensayados en el apartado 4.2.1 fueron probados para la reducción de CO₂ según las condiciones experimentales descritas en el Capítulo 3. En ningún caso se obtuvieron productos de reducción por encima de los límites de detección. Por otra parte, bajo las mismas condiciones experimentales, se pudieron detectar cantidades crecientes de monóxido de carbono con el tiempo de iluminación, en los ensayos realizados con Cu(1 wt.%)/TiO₂. Por tanto, de forma cualitativa, el sistema TiO₂/MWCNT/Pt no presenta mayor interés tecnológico que el ya conocido Cu/TiO₂ para la fotoreducción de CO₂ en disolución acuosa.

Capítulo IV: Conclusiones

En este trabajo se han preparado nanocomposites TiO₂/MWCNT/Pt con diversas cargas de MWCNT, probando igualmente con MWCNT de diferentes diámetros. A la vista de los resultados discutidos extensamente en los capítulos anteriores, podemos concluir que:

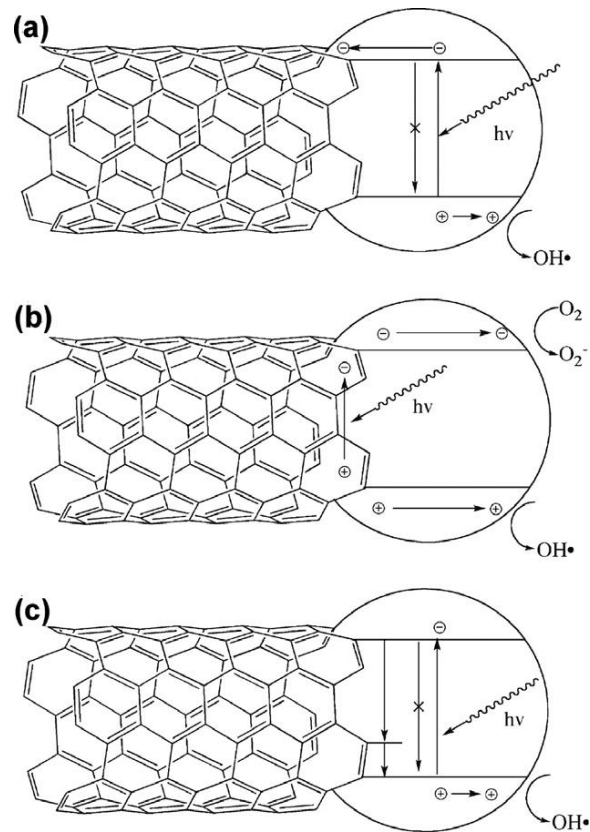
- La incorporación de MWCNT/Pt puede incrementar la producción fotocatalítica de hidrógeno
- Dicho incremento se produce cuando la carga de MWCNT no sobrepasa el 5 wt. %
- La incorporación de MWCNT de 60-80 nm de diámetro produce un mayor incremento de la producción de hidrógeno que los MWCNT de 10-20 nm.
- Dicho incremento se debe a que la adición de MWCNT evita la recombinación de los pares electrón/hueco, alargando el tiempo de vida de los portadores de carga, e incrementando la probabilidad de que se produzcan las reacciones de interés en la interface del catalizador.
- Los MWCNT no ejercen ningún efecto fotosensibilizador. Por tanto, los nanocomposites TiO₂/MWCNT/Pt no presentan actividad en la región visible del espectro.
- La adición de MWCNT inhibe la capacidad fotosensibilizadora del óxido de rutenio en composites de RuO₂/TiO₂.
- Para la reducción de CO₂, la adicción de MWCNT/Pt no produce mejoras significativas sobre la capacidad fotoreductiva del TiO₂.
- Se ha propuesto un nuevo método de deposición de nanopartículas de platino sobre nanotubos de carbono.

4. Bibliografía

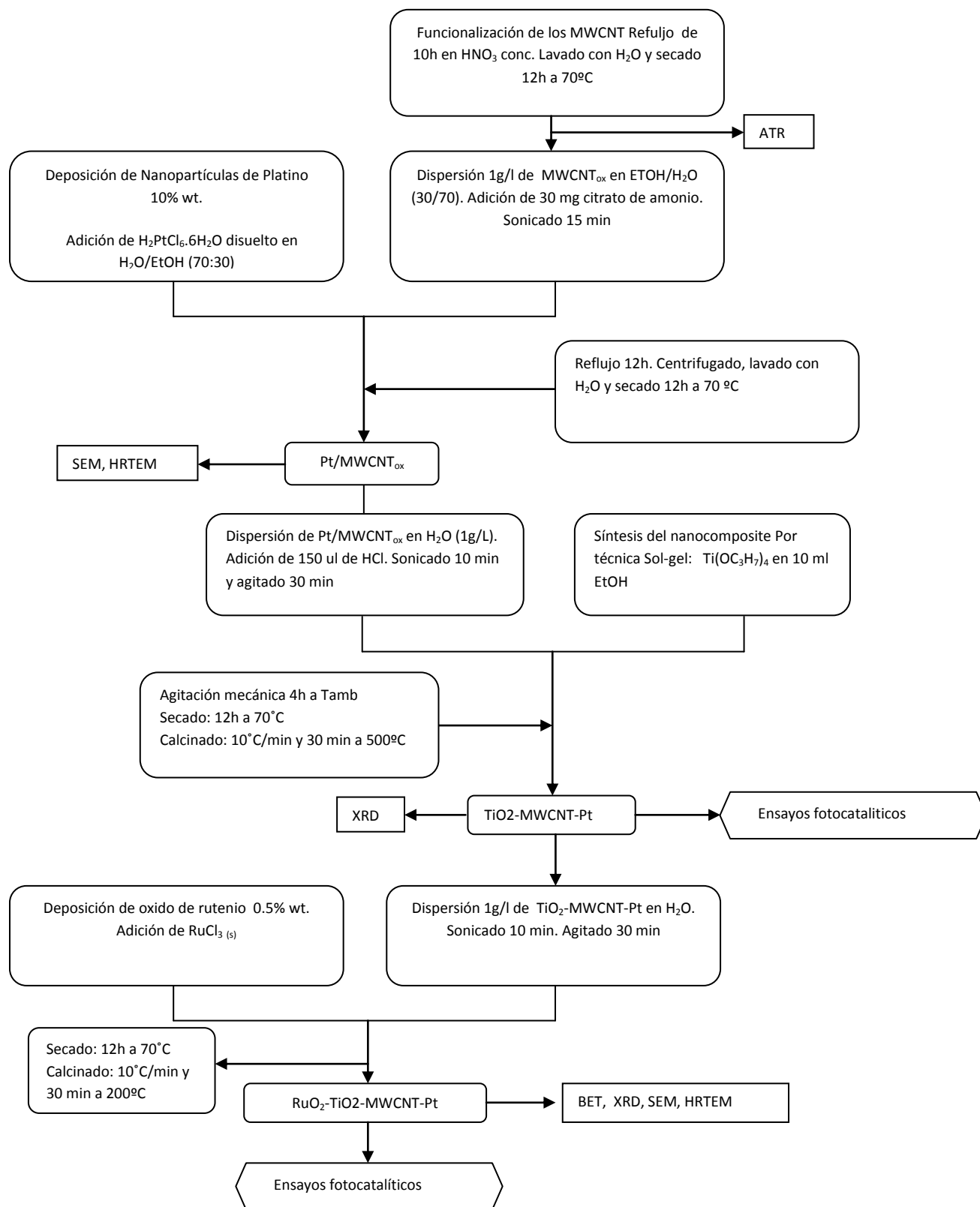
- [1] V.P. Indrakanti, J.D. Kubicki, H. Schobert, *Energy Environ. Sci.* 2 (2009) 745-758.
- [2] K. Ikeue, S. Nozaki, M. Ogawa, M. Anpo, *Cata. Lett.* 80 (2002) 111.
- [3] T. Inoue, A. Fujishima, S. Konishi, K. Honda, *Nature* 277 (1979) 637.
- [4] K. Kočí, V. Matějka, P. Kovář, Z. Lacný, L. Obalová, *Catalysis Today*. 161 (2011) 105-109.
- [5] Y. Li, W. Wang, Z. Zhan, M. Woo, C. Wu, P. Biswas, *Applied Catalysis B: Environ.* 100 (2010) 386-392.
- [6] S. Qin, F. Xin, Y. Liu, X. Yin, W. Ma, *J. Colloid Interface Sci.* 356 (2011) 257-261.
- [7] I. Tseng, W. Chang, J.C.S. Wu, *Applied Catalysis B: Environ.* 37 (2002) 37-48.
- [8] I. Tseng, J.C. Wu, *Catalysis Today*. 97 (2004) 113-119.
- [9] C. Ampelli, G. Centi, S. Perathoner, *Energy Environ. Sci.* 3 (2010) 292-301.
- [10] O.K. Varghese, M. Paulose, A. Grimes, *Nano Letters*. 9 (2009) 731-737.
- [11] A. Fujishima, K. Honda, *Nature*. 238 (1972) 37-8.
- [12] S. Malato, P.F. Ibañez, M.I. Maldonado, *Catalysis Today* 147 (2009) 1-59.
- [13] J.F. Montoya, J. Peral, P. Salvador, *J. Photochem. Photobiol. A*. 210 (2010) 215-216.
- [14] J.F. Montoya, P. Salvador, *Applied Catalysis B: Environ.* 94 (2010) 97-107.
- [15] J.F. Montoya, J.A. Velásquez, P. Salvador, *Applied Catalysis B: Environ.* 88 (2009) 50-58.
- [16] O. Rosseler, M.V. Shankar, M.K. Du, *J. Catalysis*. 269 (2010) 179-190.
- [17] X. Zheng, L. Wei, Z. Zhang, Q. Jiang, *Int J Hydrogen Energy*. 34 (2009) 9033-9041.
- [18] A. Nada, M.H. Barakat, H.A. Hamed, *Int J Hydrogen Energy*. 30 (2005) 687-691.
- [19] R. Leary, A. Westwood, *Carbon*. 49 (2011) 741-772.
- [20] M.A. Blesa, B. Sanchez: Eliminación de contaminantes por fotocátalisis heterogenea, Ciemat, 2004, pp. 32.
- [21] N. Serpone, E. Pelizzetti, M. Grätzel, *Coord. Chem. Rev.* 64 (1985) 225-245.
- [22] T.P. Gujar, W. Kim, O. Joo, *Int. J. Electrochem. Sci.* 2 (2007) 666-673.
- [23] D. Duonghong, E. Borgarello, M. Grätzel, *J. American Chem. Soc.*, 103 (1981) 4685.
- [24] A. Ismail, L. Robben, W. Bahnemann, *ChemPhysChem*, 12 (2011), 982-991.
- [25] K. Gurumathan, P. Maruthamuthu, *Int. J. Hydrogen Energy*, 20 (1997) 57-62
- [26] S. Iijima, *Nature*, 354 (1991) 56-8.
- [27] H. Wang, W. Jiang, Z. Li, *Water Res.* 43 (2009) 204-210.
- [28] Y. Yu, J.C. Yu, J. Yu, Y. Kwok, Y. Che, J. Zhao, L. Ding, W. Ge, P. Wong, *Applied Catalysis A: General*. 289 (2005) 186-196.
- [29] X. Xia, Z. Jia, Y. Yu, Y. Liang, Z. Wang, L. Ma, *Carbon*. 45 (2007) 717-721.

- [30] M. Chen, F. Zhang, W. Oh, *New Carbon Materials*. 24 (2009) 159-166.
- [31] H. Hiura, T. W. Ebbesen, K. Tanigaki, *Advanced Materials*, 7 (1995) 275.
- [32] T. W. Ebbesen, *J. Physic Chem. Sol.*, 57 (1996) 951.
- [33] V. Selvaraj, M. Vinoba, M. Alagar, *J. Colloid Interface Sci.* 322 (2008) 537-544.
- [34] X. Wang, J. Zhang, H. Zhu, *Chin. J. Cataly.* 32 (2011) 74-79.
- [35] M. Braun, M. T. Maurette, E. Oliveros: *Photochemical technology*, Wiley, 1991, pp.71-91.
- [36] K. Zhang, M.L. Chen, W.C. Oh, *Ultrason. Sonochem.* 18 (2011) 765-772.
- [37] Q. Zhang, W. Han, Y. Hong, J. Yu, *Catalysis Today*. 148 (2009) 335-340.
- [38] B. Gao, G.Z. Chen, G. Li Puma, *Applied Catalysis B: Environ.* 89 (2009) 503-509.
- [39] Y. Yao, G. Li, S. Ciston, R. Lueptow, K. Gray, *Environ Sci Technol* 13 (2008) 4952-7.
- [40] Z. Zhu , Y. Zhou , H. Yu , T. Nomura , B. Fugetsu, *Chem Lett.* 8 (2006) 890-1.
- [41] C. Yen, Y. Lin, C. Hung, Y. Tseng, M. Chang, *Nanotechnology*. 4 (2008).
- [42] W. Wang, P. Serp, P. Kalck, J. Faria, *J Mol Catal A: Chem*, 234 (2005) 194-9.

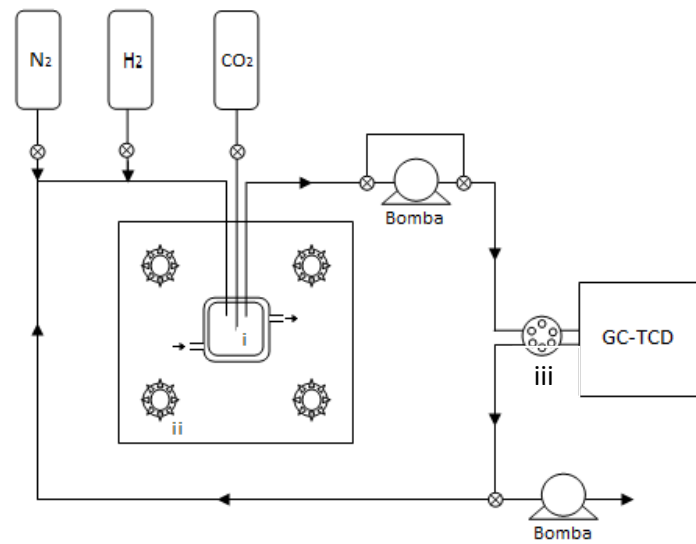
Anexos



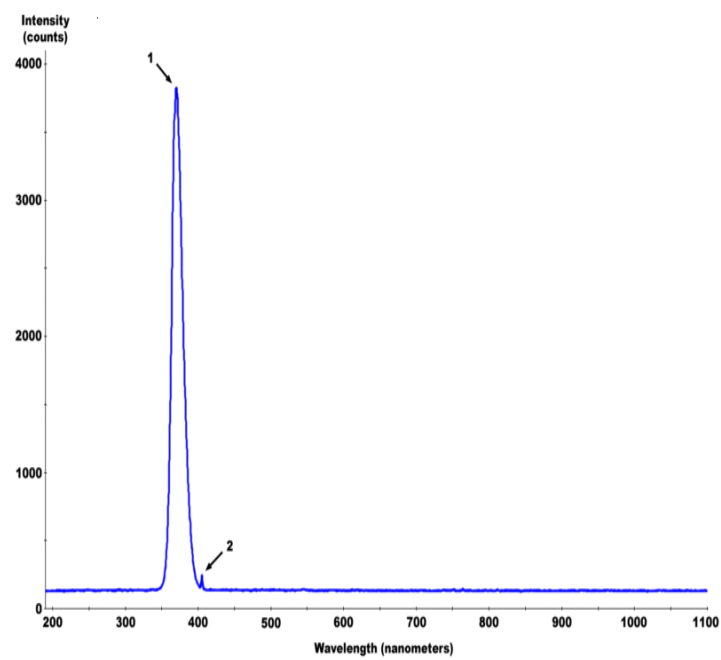
Esquemas de los posibles mecanismos de sinergia existente en los composites TiO_2 -CNT. a) evita la recombinación atrapando los electrones fotogenerados en el oxido semiconductor. b) actúa como fotosensibilizador a través de la generación de portadores de carga en el propio MWCNT. c) los MWCNT actúan como impurezas colocando niveles energéticos dentro de la banda prohibida del oxido semiconductor. Reproducciones de la ref [19].



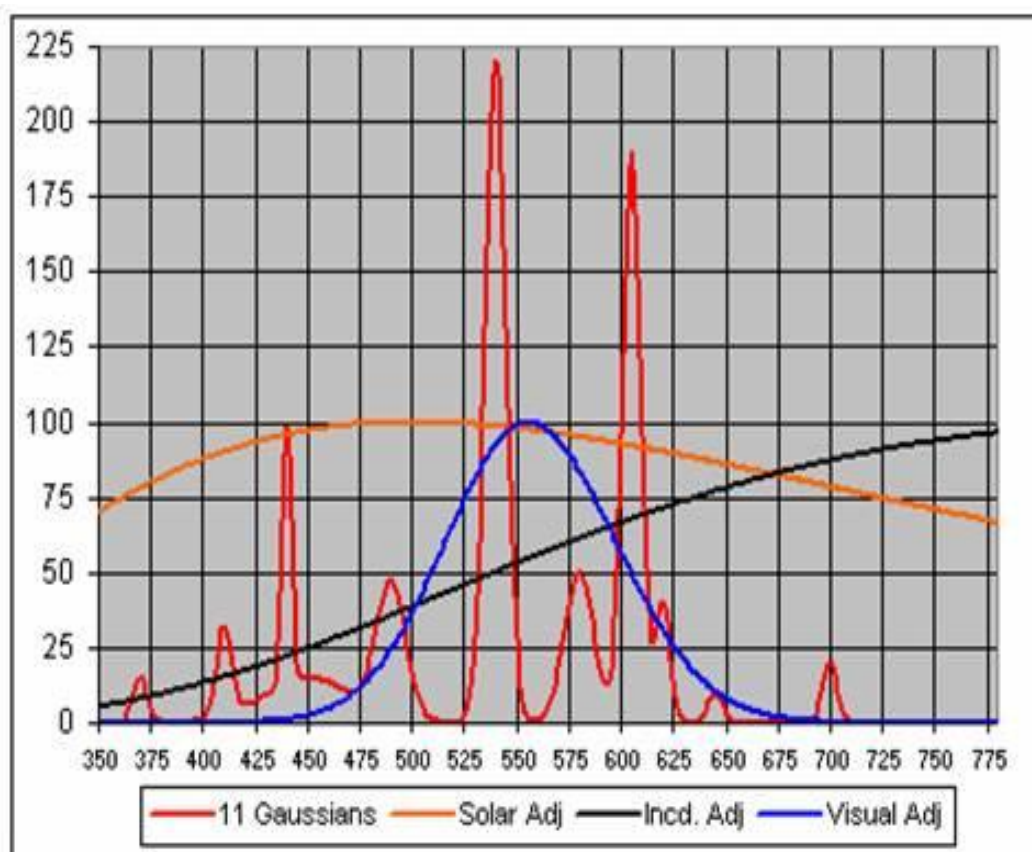
Esquema general del procedimiento experimental. Síntesis, caracterización y ensayos cinéticos.



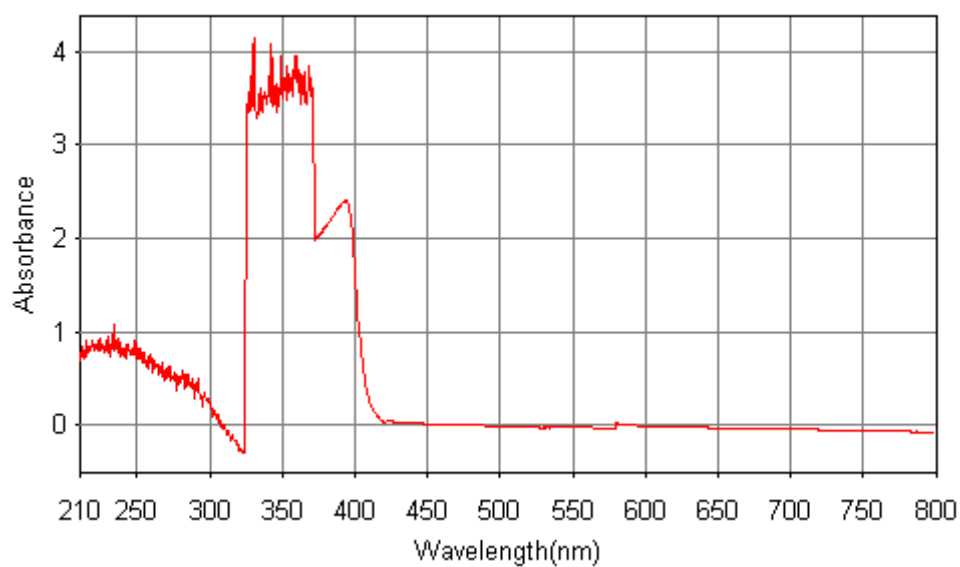
Configuración del fotoreactor. i) fotoreactor de doble camisa. ii) lámparas. iii) Válvula de 6 vías



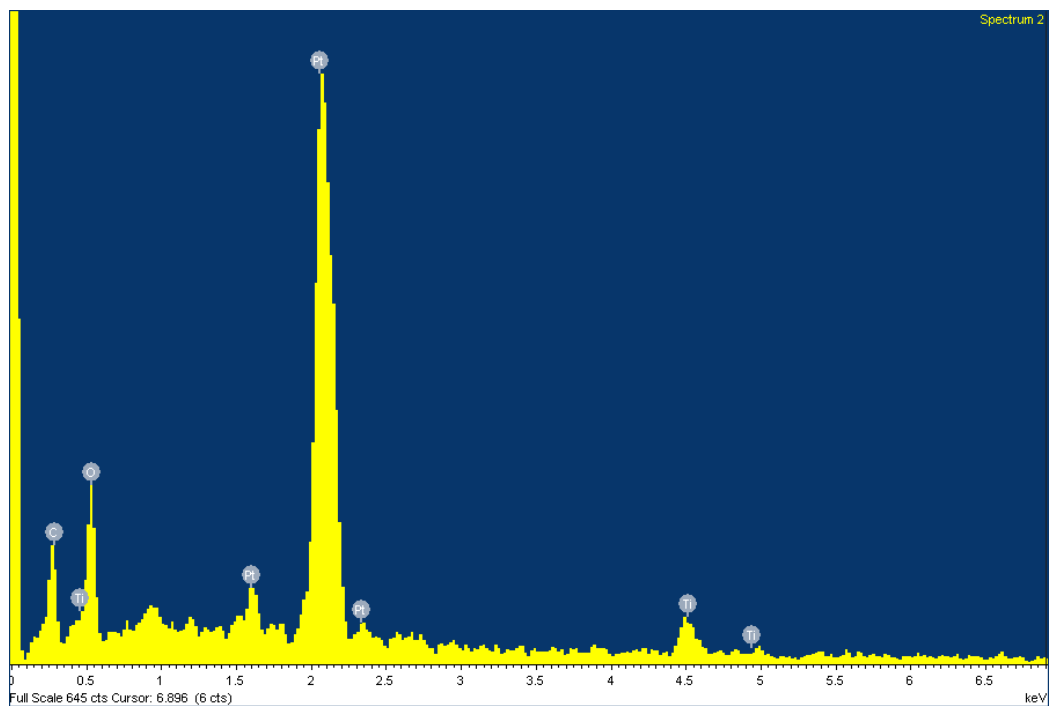
Espectro de emisión de las lámparas UV.



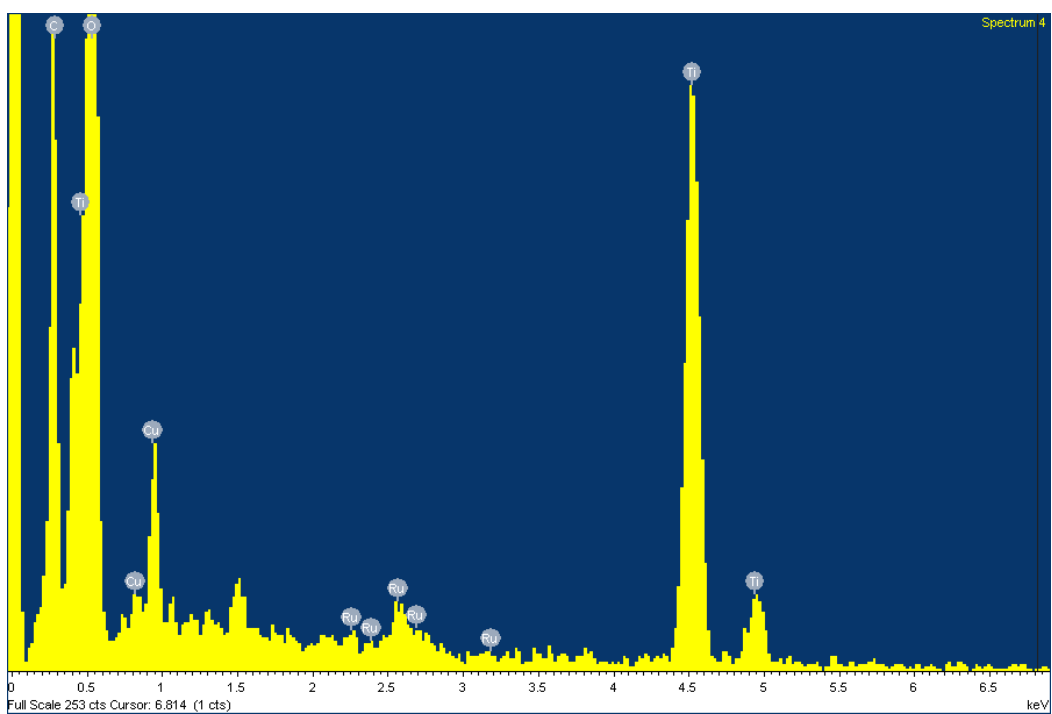
Espectro de emisión de las lámparas de radiación Visible (línea roja).



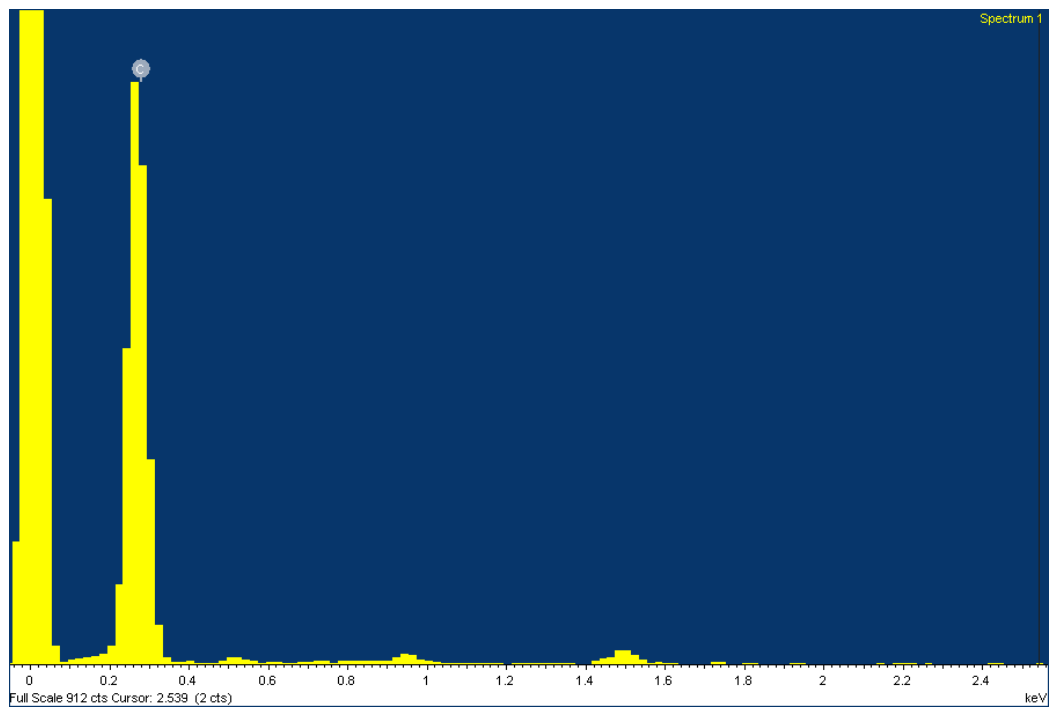
Espectro de absorción del filtro de radiación UV, disolución de nitrito de sodio (1M).



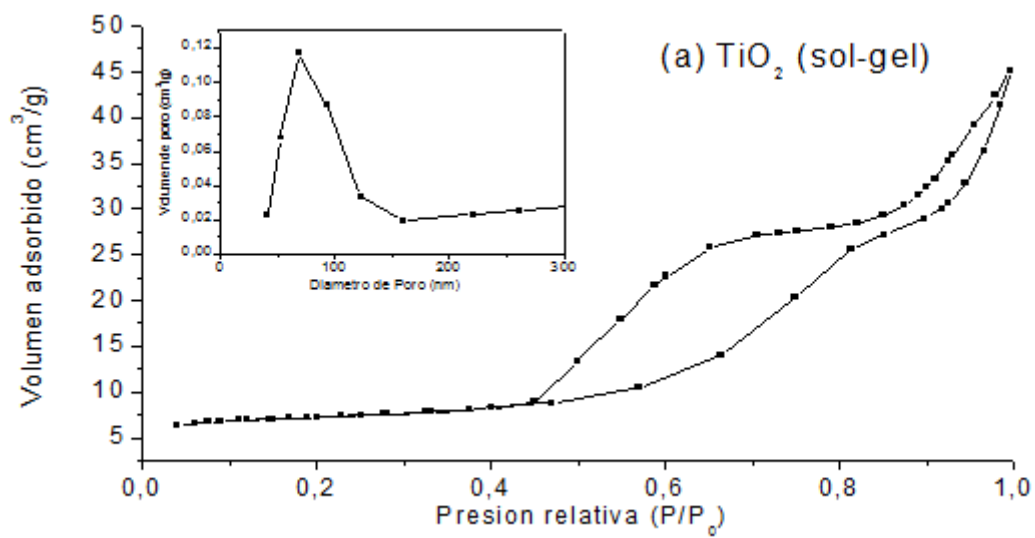
Espectros de energía dispersiva correspondientes al agregado de la (fig.8 c, d). Partícula de Platino



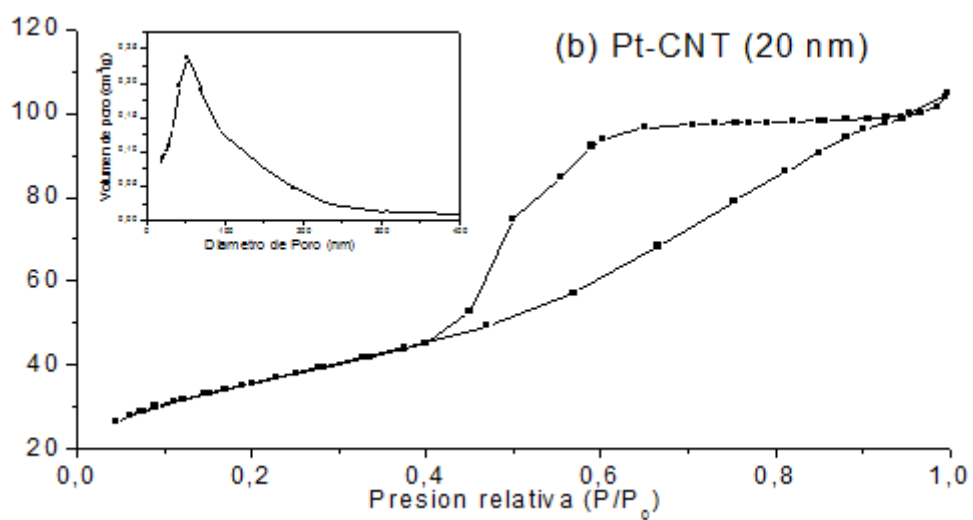
Espectros de energía dispersiva correspondientes al agregado de la (fig.8 c, d). Deposito de RuO_2 sobre TiO_2 .



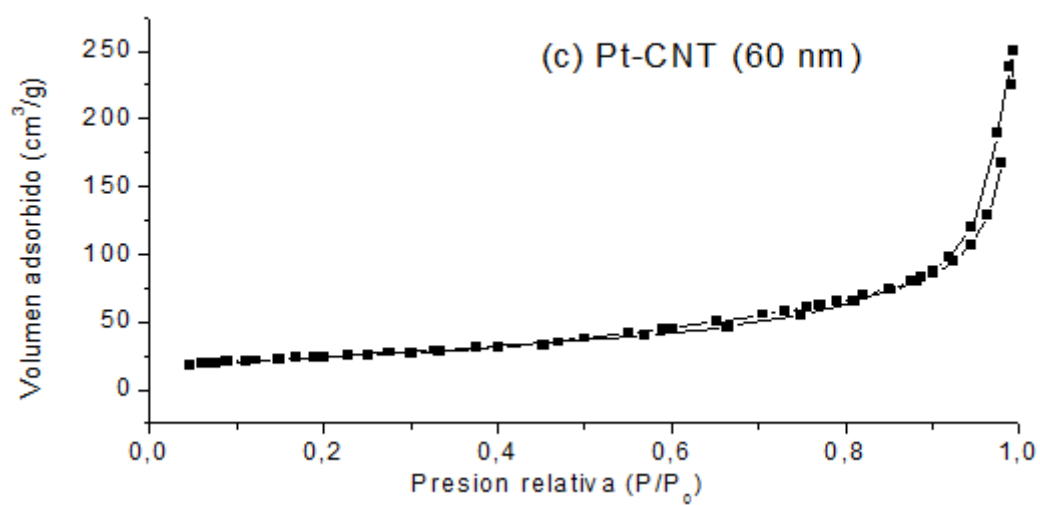
Espectros de energía dispersiva correspondientes al agregado de la (fig.8 c, d).
Nanotubo de carbono.



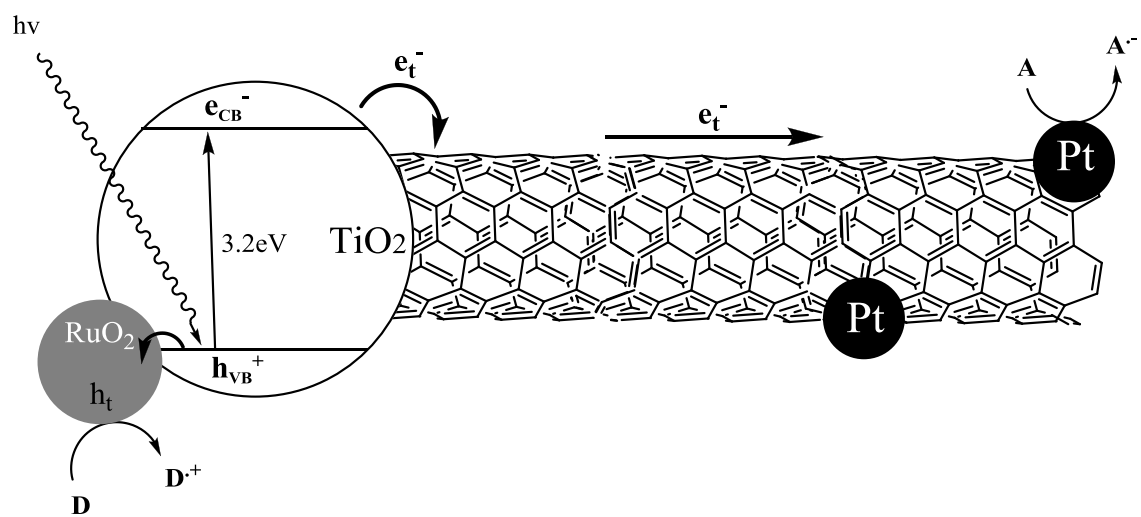
Isotermas de adsorción-desorción de N_2 de TiO_2 puro, sintetizado por un método sol-gel.



Isotermas de adsorción-desorción de N_2 de los MWCNT/Pt puros, y de 10-20 nm de diámetro.



Isotermas de adsorción-desorción de N_2 de los MWCNT/Pt puros, y de 60-80 nm de diámetro.



Esquema del mecanismo fotocatalítico propuesto para el nanocomposite $\text{RuO}_2/\text{TiO}_2/\text{MWCNT}/\text{Pt}$